

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-005374

(43)Date of publication of application : 08.01.2003

(51)Int.Cl. G03F 7/039
H01L 21/027

(21)Application number : 2001-188414 (71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 21.06.2001 (72)Inventor : SATO KENICHIRO

(54) POSITIVE TYPE RESIST COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive type resist composition having excellent SEM resistance and resolution and further having improved defocus latitude.

SOLUTION: The positive type resist composition contains: a blend of two or more resins each having a specified lactone monomer unit and having a velocity of dissolution in an alkali developing solution increased by the action of an acid; and a compound which generates the acid when irradiated with active light or radiation.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

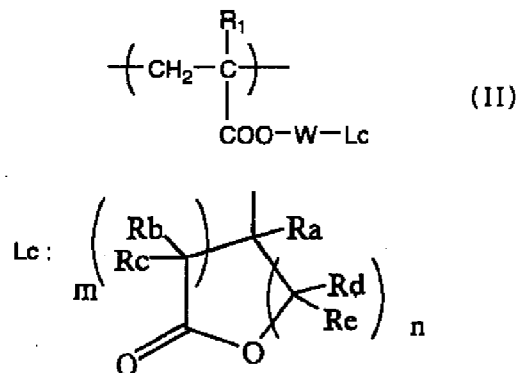
[Claim(s)]

[Claim 1](A) (a1) Butyrolactones and norbornane (a2) lactone. (a3) It has at least one sort of monomeric units chosen from cyclohexane lactone and (a4) adamantane lactone, In a positive resist composition containing a compound which generates acid for resin which a dissolution rate to an alkali developing

solution increases by operation of acid by the exposure of at least two sorts and (B) active light, or radiation, A positive resist composition, wherein a mixture of this resin (A) contains at least two sorts in the above (a1) of – (a4), and a monomeric unit.

[Claim 2]The positive resist composition according to claim 1 characterized by a butyrolactone system monomeric unit of (a1) being a repeating unit shown by following general formula (II) in resin of (A).

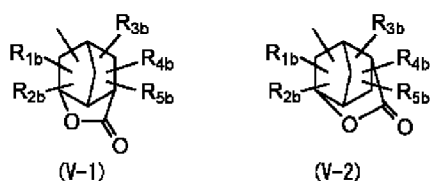
[Formula 1]



R₁ expresses a hydrogen atom or a methyl group among general formula (II). W expresses the combination of independent or two bases or more chosen from the group which consists of a single bond, an alkylene group, an ether group, a thioether group, a carbonyl group, and an ester group. Ra, Rb, Rc, Rd, and Re express the alkyl group of a hydrogen atom or the carbon numbers 1–4 independently respectively. m and n express the integer of 0–3 independently respectively, and m+n is six or less [2 or more].

[Claim 3]The positive resist composition according to claim 1 characterized by a norbornane lactone system monomeric unit of (a2) being a repeating unit which has a basis shown by a following general formula (V-1) or (V-2) in resin of (A).

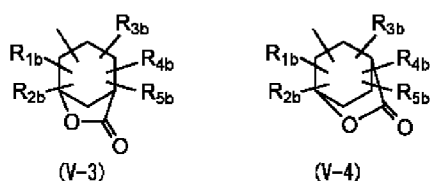
[Formula 2]



In general formula (V-1) – (V-2), R_{1b} – R_{5b} express the alkyl group, cycloalkyl group, or alkenyl group which may have a hydrogen atom and a substituent independently respectively. Two of R_{1b} – R_{5b} may form a ring unitedly.

[Claim 4]The positive resist composition according to claim 1 characterized by a cyclohexane lactone system monomeric unit of (a3) being a repeating unit which has a basis shown by a following general formula (V-3) or (V-4) in resin of (A).

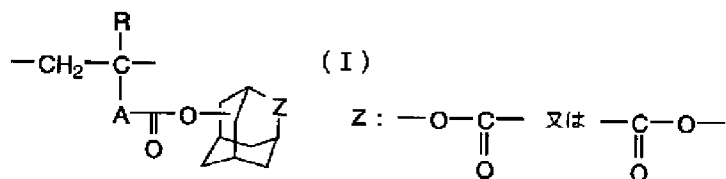
[Formula 3]



In general formula (V-3) – (V-4), R_{1b} – R_{5b} express the alkyl group, cycloalkyl group, or alkenyl group which may have a hydrogen atom and a substituent independently respectively. Two of R_{1b} – R_{5b} may form a ring unitedly.

[Claim 5]The positive resist composition according to claim 1 characterized by an adamantane lactone system monomeric unit of (a4) being a repeating unit shown by following general formula (I) in resin of (A).

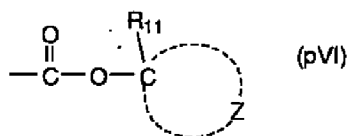
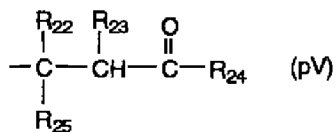
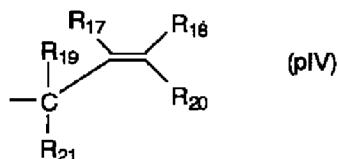
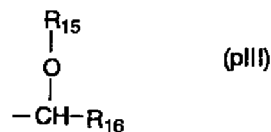
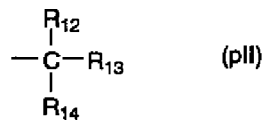
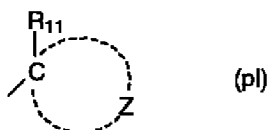
[Formula 4]



[0016]In general formula (I), A expresses the combination of independent or two bases or more chosen from the group which consists of a single bond, an alkylene group, a cyclo alkylene group, an ether group, a thioether group, a carbonyl group, and an ester group. R expresses a hydrogen atom, the alkyl group of the carbon numbers 1–4, a cyano group, or a halogen atom.

[Claim 6]The positive resist composition containing at least one sort chosen from a repeating unit which has a substructure in which resin of (A) contains alicyclic hydrocarbon further shown by following general formula (pI) – a general formula (pVI) according to any one of claims 1 to 5.

[Formula 5]



(R_{11} expresses a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an isopropyl group, n-butyl group, an isobutyl group, or a sec-butyl group among a formula, and Z expresses an atom group required to form an alicyclic hydrocarbon group with a carbon atom.) Respectively $R_{12} - R_{16}$ independently 1-4 carbon numbers, The alkyl group or alicyclic hydrocarbon group of a straight chain or branching is expressed, however at least one of $R_{12} - R_{16}$ expresses an alicyclic hydrocarbon group among $R_{12} - R_{16}$. $R_{17} - R_{21}$ express the alkyl group or alicyclic hydrocarbon group of the straight chain of a hydrogen atom and 1-4 carbon numbers, or branching independently respectively, however at least one of $R_{17} - R_{21}$ expresses an alicyclic hydrocarbon group. Neither R_{19} or R_{21} expresses the alkyl group or alicyclic hydrocarbon group of the straight chain of 1-4 carbon numbers, or branching. $R_{22} - R_{25}$ express the alkyl group or alicyclic hydrocarbon group of the straight chain of 1-4 carbon numbers, or branching independently respectively, however at least one of $R_{22} - R_{25}$ expresses an alicyclic hydrocarbon group. It may combine with each other and R_{23} and R_{24} may form the ring.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the positive resist composition used for super-micro lithography processes, such as very large scale integration and manufacture of a high capacity microchip, or other photofabrication processes.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the integrated circuit is raising the degree of location increasingly, and processing of a super-minute pattern which comprises the line width below a half micron in manufacture of semiconductor substrates, such as very large scale integration, has come to be needed. In order to fulfill the necessity, the using wavelength of the exposure device used for photo lithography is short-wave-ized increasingly, and by the time using the excimer laser beams (XeCl, KrF, ArF, etc.) of short wavelength also in a far ultraviolet ray is now examined, it will become. Chemical amplification system resist is one of those are used for the pattern formation of the lithography in this wavelength area.

[0003] Generally chemical amplification system resist can be divided roughly into three kinds, the common-name two-component system, 2.5 component systems, and three component systems. The two-component system has combined the compound (it is henceforth called the photo-oxide generating agent) and binder resin which generate acid by a photolysis. This binder resin is resin which has in intramolecular a basis (it is also called an acidolysis nature group) to which an operation of acid decomposes into and the solubility in the inside of the alkali developing solution of resin is made to increase. 2.5 component systems contain the low molecular weight compound which has an acidolysis nature group further in such the two-component system. Three component systems contain a photo-oxide generating agent, alkalis soluble resin, and the above-mentioned low molecular weight compound.

[0004] Although the above-mentioned chemical amplification system resist is suitable for ultraviolet rays or the photoresist for a far ultraviolet ray exposure, it is necessary to correspond to the demand characteristics on use further in it. Although the resin in which the alicyclic hydrocarbon part was introduced for the purpose of dry-etching-resistance grant as a photoresist composition for ArF light sources is proposed, Harder [which becomes very in canal], a system as evil of alicyclic hydrocarbon part introduction, The phenomenon of the development in the tetramethylammonium hydroxide (henceforth, TMAH) solution conventionally used broadly as a resist developing solution becoming difficult, or resist separating from a substrate in development is seen. Although correspondence of mixing organic solvents, such as isopropyl alcohol, with a developing solution is considered corresponding to hydrophobing of such resist and a temporary result is seen, it cannot necessarily be referred to as that the problem was solved that concern and the process of swelling of a resist film become complicated etc. Many measures of compensating various canal alicyclic hydrocarbon parts with approach called improvement of resist by introducing a hydrophilic group are also made.

[0005] The charge of an energy sensitive resist material which contains in JP,10-10739,A the polymer produced by polymerizing the monomer which has a monomer which has alicyclic structures, such as a norbornene ring, in a main chain, a maleic anhydride, and a carboxyl group is indicated. In JP,10-111569,A, the radiation-sensitive resin composition containing the resin which has an alicyclic skeleton in a main chain, and a radiation-sensitive acid generator is indicated. In JP,11-109632,A, using resin containing a polar group content alicyclic functional group and an acidolysis nature group for a radiation sensitive material is indicated.

[0006]As mentioned above, as for resin containing the acidolysis nature group used for the photoresist for far ultraviolet ray exposure, it is common to intramolecular to contain the cyclic hydrocarbon groups of aliphatic series simultaneously. For this reason, resin became hydrophobicity and the problem resulting from it existed. Although above various means to improve it were examined variously, there are many points still insufficient about the above-mentioned art, and an improvement is desired.

[0007]On the other hand, in order to raise various resist performances, using it for a resist composition by using as binder resin the resin which has lactone structure is proposed until now. For example, to JP,9-90637,A and JP,10-319595,A, the resist composition containing the polymer which has butyrolactone structure in the side chain of a monomeric unit is indicated. In JP,10-207069,A and JP,11-12326,A, the positive resist composition containing the acrylic resin which has a butyrolactone part is indicated. In JP,10-274852,A, the chemical amplification type positive resist composition containing the resin which has the butyrolactone residue which may be replaced by alkyl is indicated.

[0008]The photoresist composition containing the polymer produced by making the patent No. 3042618 carry out copolymerization of the acrylate derivative which has norbornane lactone structure (meta) to other polymerization nature compounds is indicated. In JP,2000-159758,A, the resist material containing the high molecular compound which has norbornane lactone structure in a repeating unit is indicated.

[0009]The resist composition which uses the polymer which has cyclohexane lactone structure for JP,2001-64273,A is indicated. In JP,2001-122294,A, the photosensitive composition containing resin including adamantane lactone structure is indicated.

[0010]Although an improvement is found in respect of definition or SEM resistance compared with the conventional resist composition according to the above-mentioned patent, Both have a relation of a trade-off until now, it has been an important technical problem in this field to make SEM resistance and definition improve, and the further improvement was desired.

[0011]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]Therefore, the purpose of this invention is excellent in SEM resistance and definition, and also there is in providing the positive resist composition in which the defocus latitude has been improved.

[0012]

[Means for Solving the Problem]As a result of examining wholeheartedly a component of a positive type chemical amplification system resist composition, by using combining acidolysis nature resin which has specific lactone monomer units two or more sorts, this invention persons knew that the purpose of this invention would be attained, and resulted in this invention. That is, the above-mentioned purpose is attained by the following composition.

[0013](1) (A) (a1) butyrolactones and norbornane (a2) lactone. (a3) It has at least one sort of monomeric units chosen from cyclohexane lactone and (a4) adamantane lactone, In a positive resist composition containing a compound which generates acid for resin which a dissolution rate to an alkali developing solution increases by operation of acid by the exposure of at least two sorts and (B) active light, or radiation, A positive resist composition, wherein a mixture of this resin (A) contains at least two sorts in the above (a1) of - (a4), and a monomeric unit.

A positive resist composition given in the above (1) characterized by a butyrolactone system monomeric

unit of (a1) being a repeating unit shown by following general formula (II) in resin of (2) and (A).

[0014]

[Formula 6]

R_1 expresses a hydrogen atom or a methyl group among general formula (II). W expresses the combination of independent or two bases or more chosen from the group which consists of a single bond, an alkylene group, an ether group, a thioether group, a carbonyl group, and an ester group. Ra, Rb, Rc, Rd, and Re express the alkyl group of a hydrogen atom or the carbon numbers 1–4 independently respectively. m and n express the integer of 0–3 independently respectively, and $m+n$ is six or less [2 or more].

A positive resist composition given in the above (1) whose norbornane lactone system monomeric unit of (a2) is characterized by being a repeating unit which has a basis shown by a following general formula (V-1) or (V-2) in resin of (3) and (A).

[0015]

[Formula 7]

In general formula (V-1) – (V-2), R_{1b} – R_{5b} express an alkyl group, a cycloalkyl group, or an alkenyl group which may have a hydrogen atom and a substituent independently respectively. Two of R_{1b} – R_{5b} may form a ring unitedly.

A positive resist composition given in the above (1) whose cyclohexane lactone system monomeric unit of (a3) is characterized by being a repeating unit which has a basis shown by a following general formula (V-3) or (V-4) in resin of (4) and (A).

[0016]

[Formula 8]

In general formula (V-3) – (V-4), R_{1b} – R_{5b} express the alkyl group, cycloalkyl group, or alkenyl group which may have a hydrogen atom and a substituent independently respectively. Two of R_{1b} – R_{5b} may form a ring unitedly.

A positive resist composition given in the above (1) characterized by an adamantane lactone system monomeric unit of (a4) being a repeating unit shown by following general formula (I) in resin of (5) and (A).

[0017]

[Formula 9]

[0018] In general formula (I), A expresses the combination of independent or two bases or more chosen from the group which consists of a single bond, an alkylene group, a cyclo alkylene group, an ether group, a thioether group, a carbonyl group, and an ester group. R expresses a hydrogen atom, the alkyl group of the carbon numbers 1–4, a cyano group, or a halogen atom.

A positive resist composition given in either of aforementioned (1) – (5) containing at least one sort chosen from the repeating unit which has a substructure in which resin of (6) and (A) contains the alicyclic hydrocarbon further shown by the following general formula (pI) – a general formula (pVI).

[0019]

[Formula 10]

(R_{11} expresses a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an isopropyl group, n-butyl group, an isobutyl group, or a sec-butyl group among a formula, and Z expresses an atom group required to form an alicyclic hydrocarbon group with a carbon atom.) Respectively $R_{12} - R_{16}$ independently 1-4 carbon numbers, An alkyl group or an alicyclic hydrocarbon group of a straight chain or branching is expressed, however at least one [or], R_{15} , or R_{16} expresses an alicyclic hydrocarbon group among $R_{12} - R_{14}$. $R_{17} - R_{21}$ express an alkyl group or an alicyclic hydrocarbon group of a straight chain of a hydrogen atom and 1-4 carbon numbers, or branching independently respectively, however at least one of $R_{17} - R_{21}$ expresses an alicyclic hydrocarbon group. Reither R_{19} or R_{21} expresses an alkyl group or an alicyclic hydrocarbon group of a straight chain of 1-4 carbon numbers, or branching. $R_{22} - R_{25}$ express an alkyl group or an alicyclic hydrocarbon group of a straight chain of 1-4 carbon numbers, or branching independently respectively, however at least one of $R_{22} - R_{25}$ expresses an alicyclic hydrocarbon group. It may combine with each other and R_{23} and R_{24} may form a ring. [0020]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the ingredient used for this invention is explained in detail.

[1](A) Resin which the dissolution rate to an alkali developing solution increases by operation of acid (it is also called "acidolysis nature resin").

[0021] As acidolysis nature resin (A) of this invention, butyrolactones (a1). (a2) It has at least one sort of monomeric units chosen from norbornane lactone, cyclohexane (a3) lactone, and (a4) adamantane lactone, and two or more sorts of resin which the dissolution rate to an alkali developing solution increases by operation of acid is used. As a butyrolactones monomeric unit of (a1), the repeating unit expressed with the above-mentioned general formula (II) is preferred among acidolysis nature resin of this invention.

[0022] Here, R_1 expresses a hydrogen atom or a methyl group among general formula (II). Ra, Rb, Rc, Rd, and Re express the alkyl group of a hydrogen atom or the carbon numbers 1-4 independently respectively. m and n express the integer of 0-3 independently respectively, and $m+n$ is six or less [2 or more]. As an alkyl group of the carbon numbers 1-4 of Ra-Re, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, n-butyl group, an isobutyl group, a sec-butyl group, t-butyl group, etc. can be mentioned.

[0023] In general formula (II), the basis expressed with a following formula can be mentioned as an alkylene group of W.

-[C (Rf), (Rg)] Rf and Rg express a hydrogen atom, an alkyl group, a substituted alkyl group, a halogen atom, a hydroxyl group, and an alkoxy group among the r-above-mentioned type, and both may be the same or may differ. As an alkyl group, low-grade alkyl groups, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, and a butyl group, are chosen from a methyl group, an ethyl group, a propyl group, and an isopropyl group desirable still more preferably. As a substituent of a substituted alkyl group, a hydroxyl group, a halogen atom, and an alkoxy group can be mentioned. As an alkoxy group, the thing of the carbon numbers 1-4 of a methoxy group, an ethoxy basis, a propoxy group, a butoxy group, etc. can be mentioned. As a halogen atom, a chlorine atom, a bromine atom, a fluorine atom, iodine atom, etc. can be mentioned. r is an integer of 1-10.

[0024] As further substituent in the above-mentioned alkyl group, a carboxyl group, an acyloxy group, a cyano group, an alkyl group, a substituted alkyl group, a halogen atom, a hydroxyl group, an alkoxy group, a

substitution alkoxy group, an acetyl amide group, an alkoxycarbonyl group, and an acyl group are mentioned. As an alkyl group, low-grade alkyl groups, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, a butyl group, a cyclopropyl group, a cyclobutyl group, and a cyclopentyl group, can be mentioned here. As a substituent of a substituted alkyl group, a hydroxyl group, a halogen atom, and an alkoxy group can be mentioned. An alkoxy group etc. can be mentioned as a substituent of a substitution alkoxy group. As an alkoxy group, the thing of the carbon numbers 1–4 of a methoxy group, an ethoxy group, a propoxy group, a butoxy group, etc. can be mentioned. An acetoxy group etc. are mentioned as an acyloxy group. As a halogen atom, a chlorine atom, a bromine atom, a fluorine atom, iodine atom, etc. can be mentioned.

[0025] Although the example of the monomer which is equivalent to the repeating unit shown by general formula (II) hereafter is shown, it is not limited to these.

[0026]

[Formula 11]

[0027]

[Formula 12]

[0028]

[Formula 13]

[0029] In the example of the above-mentioned general formula (II), – (II-36) is preferred from the point that an exposure margin becomes fitness more especially (II-17).

[0030] A repeating unit which has a basis respectively expressed with above-mentioned general formula (V-1) – (V-2) and (V-3) – (V-4) as a norbornane lactone monomeric unit of (a2) and a cyclohexane lactone monomeric unit of (a3) is preferred among acidolysis nature resin of this invention.

[0031] In general formula (V-1) – (V-4), R_{1b} – R_{5b} express an alkyl group, a cycloalkyl group, or an alkenyl group which may have a hydrogen atom and a substituent independently respectively. Two of R_{1b} – R_{5b} may form a ring unitedly.

[0032] In general formula (V-1) – (V-4), as an alkyl group in R_{1b} – R_{5b} , straight chain shape and a branched state alkyl group are mentioned, and it may have a substituent. As straight chain shape and a branched state alkyl group, straight chain shape of 1–12 carbon numbers or a branched state alkyl group is preferred. They are straight chain shape of 1–10 carbon numbers, or a branched state alkyl group more preferably, They are a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, n-butyl group, an isobutyl group, a sec-butyl group, t-butyl group, a pentyl group, a hexyl group, a heptyl group, an octyl group, a nonyl group, and a decyl group preferably.

[0033] As a cycloalkyl group in R_{1b} – R_{5b} , a thing of 3–8 carbon numbers of a cyclopropyl group, a cyclopentyl group, a cyclohexyl group, a cycloheptyl group, a cyclooctyl group, etc. is preferred. As an alkenyl group in R_{1b} – R_{5b} , a thing of 2–6 carbon numbers of a vinyl group, a propenyl group, a butenyl group, a hexenyl group, etc. is preferred. As a ring which two of R_{1b} – R_{5b} combine and form, three to 8 membered-rings, such as a cyclopropane ring, a cyclobutane ring, a cyclopentane ring, a cyclohexane ring,

and a cyclooctane ring, are mentioned. R_{1b} in general formula (V-1) – (V-4) – R_{5b} may be connected with any of a carbon atom which constitutes an annular skeleton.

[0034]As a desirable substituent which the above-mentioned alkyl group, a cycloalkyl group, and an alkenyl group may have, An alkoxy group of 1–4 carbon numbers, a halogen atom (a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, iodine atoms), an acyl group of the carbon numbers 2–5, an acyloxy group of the carbon numbers 2–5, a cyano group, a hydroxyl group, a carboxy group, an alkoxycarbonyl group of the carbon numbers 2–5, a nitro group, etc. can be mentioned.

[0035]As a repeating unit which has a basis expressed with general formula (V-1) – (V-4), a repeating unit etc. which are expressed with a following general formula (A.I. Artificial Intelligence) can be mentioned.

[0036]

[Formula 14]

[0037] R_{b0} expresses the substitution or the unsubstituted alkyl group of a hydrogen atom, a halogen atom, or the carbon numbers 1–4 among a general formula (A.I. Artificial Intelligence). What was previously illustrated as a desirable substituent which the alkyl group as R_{1b} in said general formula (V-1) – (V-4) may have as a desirable substituent which the alkyl group of R_{b0} may have is mentioned. As a halogen atom of R_{b0} , a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, and iodine atom can be mentioned. R_{b0} has a preferred hydrogen atom. A' expresses a single bond, an ether group, an ester group, a carbonyl group, an alkylene group, or the divalent basis that combined these. B_2 expresses the basis shown by a general formula (V-1) – (V-4) inner either. In A' , the thing of a following formula is mentioned as a this ***** divalent basis, for example.

[0038]

[Formula 15]

[0039]In the above-mentioned formula, R_{ab} and R_{bb} express a hydrogen atom, an alkyl group, a substituted alkyl group, a halogen atom, a hydroxyl group, and an alkoxy group, may be the same or may differ. [both] As an alkyl group, low-grade alkyl groups, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, and a butyl group, are chosen from a methyl group, an ethyl group, a propyl group, and an isopropyl group desirable still more preferably. As a substituent of a substituted alkyl group, the alkoxy group of a hydroxyl group, a halogen atom, and the carbon numbers 1–4 can be mentioned. As an alkoxy group, the thing of 1–4 carbon numbers of a methoxy group, an ethoxy basis, a propoxy group, a butoxy group, etc. can be mentioned. As a halogen atom, a chlorine atom, a bromine atom, a fluorine atom, iodine atom, etc. can be mentioned. $r1$ — the integer of 1–10 — the integer of 1–4 is expressed preferably. m — the integer of 1–3 — 1 or 2 is expressed preferably.

[0040]Although an example of a repeating unit expressed with a general formula (A.I. Artificial Intelligence) below is given, the contents of this invention are not limited to these.

[0041]

[Formula 16]

[0042]

[Formula 17]

[0043]

[Formula 18]

[0044]

[Formula 19]

[0045]

[Formula 20]

[0046]

[Formula 21]

[0047]

[Formula 22]

[0048]As an adamantane lactone monomeric unit of (a4), a repeating unit expressed with the above-mentioned general formula (I) is preferred among acidolysis nature resin of this invention.

[0049]In general formula (I), a basis expressed with a following formula can be mentioned as an alkylene group of A.

$-\text{[C (Rnf) (Rng)]}$ RnfRng expresses a hydrogen atom, an alkyl group, a substituted alkyl group, a halogen atom, a hydroxyl group, and an alkoxy group among the r-above-mentioned type, and both may be the same or may differ. As an alkyl group, low-grade alkyl groups, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, and a butyl group, are chosen from a methyl group, an ethyl group, a propyl group, and an isopropyl group desirable still more preferably. As a substituent of a substituted alkyl group, a hydroxyl group, a halogen atom, and an alkoxy group can be mentioned. As an alkoxy group, a thing of the carbon numbers 1-4 of a methoxy group, an ethoxy basis, a propoxy group, a butoxy group, etc. can be mentioned. As a halogen atom, a chlorine atom, a bromine atom, a fluorine atom, iodine atom, etc. can be mentioned. r is an integer of 1-10.

[0050]In general formula (I), as a cyclo alkylene group of A, ten things are mentioned from the carbon number 3, and a cyclopentylene group, a cyclohexylene group, a cyclooctylene group, etc. can be mentioned.

[0051]An owner pons type alicyclic ring containing Z may have a substituent. As a substituent, for example A halogen atom, an alkoxy group (preferably carbon numbers 1-4), An alkoxycarbonyl group (preferably carbon numbers 1-5), an acyl group. (for example, a formyl group and benzoyl), and an acyloxy group (for example, propyl carbonyloxy group.) A benzoyloxy group, an alkyl group (preferably carbon numbers 1-4), a carboxyl group, a hydroxyl group, and alkyl sulfonyl sulfamoyl groups ($-\text{CONHSO}_2\text{CH}_3$ etc.) are mentioned. An alkyl group as a substituent may be further replaced by hydroxyl group, halogen atom, an alkoxy group (preferably carbon numbers 1-4), etc. In general formula (I), an oxygen atom of an ester group combined with A may be combined in which position of a carbon atom which constitutes an owner pons type alicyclic ring

structure containing Z. Although an example of a repeating unit expressed with general formula (I) below is given, it is not limited to these.

[0052]

[Formula 23]

[0053]

[Formula 24]

[0054]As (A) acidolysis nature resin of this invention, the above-mentioned (a1) butyrolactones. (a2) Norbornane lactone and cyclohexane (a3) lactone. And (a4) if it is at least two sorts of mixtures (blend) of the resin which has at least one sort of monomeric units chosen from adamantane lactone, and the dissolution rate to an alkali developing solution increases by operation of acid, Although any may be sufficient, as a desirable combination, The blend with the resin which has (a1), and the resin which has (a2), the blend with the resin which has (a1), and the resin which has (a4), The blend with the resin which has (a2), and the resin which has (a3), the blend with the resin which has (a2), and the resin which has (a4), And are the blend with the resin which has (a3), and the resin which has (a4), and still more preferably, They are the blend with the resin which has (a1), and the resin which has (a2), the blend with the resin which has (a1), and the resin which has (a4), the blend with the resin which has (a2), and the resin which has (a3), and the blend with the resin which has (a3), and the resin which has (a4). moreover — the blend mole fraction of the above-mentioned lactone monomer is 10 / 90 – 90/10 preferably also about the combination of which lactone — more — desirable — 20 / 80 – 80/20 — it is 30 / 70 – 70/30 especially preferably.

[0055]It is preferred that it is resin containing at least one sort chosen from a group of a repeating unit which has a substructure which contains alicyclic hydrocarbon further shown by the above-mentioned general formula (pI) – a general formula (pVI) other than the above-mentioned lactone monomer units as (A) acidolysis nature resin of this invention.

[0056]In general formula (pI) – (pVI), a straight chain which has 1–4 carbon atoms or an alkyl group of branching which may be substitution or unsubstituted any is expressed as an alkyl group in $R_{12} - R_{25}$. As the alkyl group, a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an isopropyl group, n-butyl group, an isobutyl group, a sec-butyl group, t-butyl group, etc. are mentioned, for example. As further substituent of the above-mentioned alkyl group, an alkoxy group of 1–4 carbon numbers, a halogen atom (a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, iodine atoms), an acyl group, an acyloxy group, a cyano group, a hydroxyl group, a carboxy group, an alkoxycarbonyl group, a nitro group, etc. can be mentioned.

[0057]As an alicyclic hydrocarbon group which an alicyclic hydrocarbon group, or Z and a carbon atom in $R_{11} - R_{25}$ form, monocyclic or a polycyclic type may be sufficient. Specifically, a basis which has bicyclo [with a carbon numbers of five or more monocyclo], tricyclo, tetracyclo structure, etc. can be mentioned. As for the carbon number, 6–30 pieces are preferred, and especially its 7–25 carbon numbers are preferred. These alicyclic hydrocarbon groups may have a substituent. Below, a constructional example of an alicyclic portion is shown among alicyclic hydrocarbon groups.

[0058]

[Formula 25]

[0059]

[Formula 26]

[0060]

[Formula 27]

[0061]In this invention, as what has the above-mentioned desirable alicyclic portion, An adamantyl group, a NORUADA man chill group, decalin residue, a tricyclo deca nil group, a tetracyclo dodecanyl group, a norbornyl group, a cedrol group, a cyclohexyl group, a cycloheptyl group, a cyclooctyl group, a cyclodeca nil group, and a cyclo dodecanyl group can be mentioned. They are an adamantyl group, decalin residue, a norbornyl group, a cedrol group, a cyclohexyl group, a cycloheptyl group, a cyclooctyl group, a cyclodeca nil group, and a cyclo dodecanyl group more preferably.

[0062]As a substituent of these alicyclic hydrocarbon groups, an alkyl group, a substituted alkyl group, a halogen atom, a hydroxyl group, an alkoxy group, a carboxyl group, and an alkoxy carbonyl group are mentioned. As an alkyl group, low-grade alkyl groups, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, and a butyl group, express a substituent chosen from a group which consists of a methyl group, an ethyl group, a propyl group, and an isopropyl group desirable still more preferably. As a substituent of a substituted alkyl group, a hydroxyl group, a halogen atom, and an alkoxy group can be mentioned. As the above-mentioned alkoxy group, a thing of 1-4 carbon numbers of a methoxy group, an ethoxy basis, a propoxy group, a butoxy group, etc. can be mentioned.

[0063]Structure shown by general formula (pI) in the above-mentioned resin - (pVI) is applicable to protection of an alkali solubility group. As an alkali solubility group, publicly known various bases are mentioned in this technical field. A carboxylic acid group, a sulfonic group, a phenolic group, a thiol group, etc. are mentioned, and, specifically, they are a carboxylic acid group and a sulfonic group preferably. A basis preferably expressed with following general formula (pVII) - (pXI) as an alkali solubility group protected by structure shown by general formula (pI) in the above-mentioned resin - (pVI) is mentioned.

[0064]

[Formula 28]

[0065]Here, $R_{11} - R_{25}$, and Z are the same as said definition respectively. In the above-mentioned resin, the repeating unit shown with a following general formula (pA) is preferred as a repeating unit which has the alkali solubility group protected by structure shown by general formula (pI) - (pVI).

[0066]

[Formula 29]

[0067]Here, R expresses the substitution which has a hydrogen atom, a halogen atom, or 1-4 carbon atoms, an unsubstituted straight chain, or the alkyl group of branching. two or more R — each — it may be the same or may differ. A expresses the combination of independent or two bases or more chosen from the group which consists of a single bond, an alkylene group, a substitution alkylene group, an ether group, a

thioether group, a carbonyl group, an ester group, an amide group, a sulfonamide group, a urethane group, or an urea group. R_a expresses the basis of either above-mentioned formula (pI) – (pVI).

[0068]An example of a monomer which is equivalent to a repeating unit shown by a general formula (pA) hereafter is shown.

[0069]

[Formula 30]

[0070]

[Formula 31]

[0071]

[Formula 32]

[0072]

[Formula 33]

[0073]

[Formula 34]

[0074]

[Formula 35]

[0075]Acidolysis nature resin of this invention may contain the repeating unit which has further a basis expressed with following general formula (VII).

[0076]

[Formula 36]

[0077] $R_{2c} - R_{4c}$ express a hydrogen atom or a hydroxyl group independently respectively among general formula (VII). However, at least one of $R_{2c} - R_{4c}$ expresses a hydroxyl group.

[0078]The bases expressed with general formula (VII) are a dihydroxy object and monohydroxy ** preferably, and are dihydroxy objects more preferably.

[0079]As a repeating unit which has a basis expressed with general formula (VII), the repeating unit etc. which are expressed with a following general formula (AII) can be mentioned.

[0080]

[Formula 37]

[0081] R_{1c} expresses a hydrogen atom or a methyl group among a general formula (AII). $R_{2c} - R_{4c}$ express a hydrogen atom or a hydroxyl group independently respectively. However, at least one of $R_{2c} - R_{4c}$ expresses a hydroxyl group.

[0082]Although an example of a repeating unit of having the structure expressed with a general formula (AII)

below is given, it is not limited to these.

[0083]

[Formula 38]

[0084] Acidolysis nature resin which is an ingredient in addition to the above-mentioned repeating unit (A) Dry etching resistance and standard developing solution fitness, Various repeating units can be contained in order to adjust substrate adhesion, a resist profile, the resolution that is the general required characteristic of resist further, heat resistance, sensitivity, etc.

[0085] Although the repeating unit equivalent to the following monomer can be mentioned as such a repeating unit, it is not limited to these. Performance, solubility [especially as opposed to (1) spreading solvent] which are required of acidolysis nature resin by this, (2) Fine adjustment of the adhesion to the substrate of film production nature (glass transition point), (3) alkali development property, (4) film **** (relative-degree-of-intimacy aquosity and alkali solubility group selection), and (5) unexposed parts, (6) dry etching resistance, etc. is attained. The compound etc. which have one addition condensation nature unsaturated bond chosen, for example from acrylic ester, methacrylic acid ester, acrylamide, methacrylamide, an allyl compound, vinyl ether, and vinyl ester as such a monomer can be mentioned.

[0086] Specifically, the following monomers can be mentioned.

Acrylic ester (a carbon number of an alkyl group is alkyl acrylate of 1-10 preferably) : Methyl acrylate, Ethyl acrylate, acrylic acid propyl, acrylic acid amyl, acrylic acid cyclohexyl, Acrylic acid ethylhexyl, acrylic acid octyl, acrylic acid-t-octyl, Chlorethyl acrylate, 2-hydroxyethyl acrylate 2,2-dimethyl hydroxypropyl acrylate, 5-hydroxypentyl acrylate, trimethylolpropane monoacrylate, pentaerythritol monoacrylate, benzyl acrylate, methoxybenzyl acrylate, furfuryl acrylate, tetrahydrofurfuryl acrylate, etc.

[0087] Methacrylic acid ester (a carbon number of an alkyl group is alkylmetaacrylate of 1-10 preferably) : Methyl methacrylate, Ethyl methacrylate, propyl methacrylate, isopropyl methacrylate, Amyl methacrylate, hexyl methacrylate, cyclohexyl methacrylate, Benzyl methacrylate, KURORU benzyl methacrylate, octyl methacrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, 4-hydroxybutyl methacrylate, 5-hydroxypentyl methacrylate, 2,2-dimethyl- 3-hydroxypropyl methacrylate, trimethylolpropanemono- methacrylate, pentaerythritol mono- methacrylate, furfuryl methacrylate, tetrahydrofurfuryl methacrylate, etc.

[0088] Acrylamide: Acrylamide, N-alkyl acrylamide (the carbon numbers 1-10 as an alkyl group) For example, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, a butyl group, t-butyl group, there are a heptyl group, an octyl group, a cyclohexyl group, a hydroxyethyl group, etc. N,N-dialkyl acrylamide (the carbon numbers 1-10 as an alkyl group) For example, N-hydroxyethyl N-methylacrylamide, N-2-acetamidoethyl N-acetylacrylamide, etc. with a methyl group, an ethyl group, a butyl group, an isobutyl group, an ethylhexyl group, a cyclohexyl group, etc.

[0089] Methacrylamide: Methacrylamide, N-alkyl methacrylamide (the carbon numbers 1-10 as an alkyl group) For example, a methyl group, an ethyl group, t-butyl group, an ethylhexyl group, a hydroxyethyl group, N,N-dialkyl methacrylamide (as an alkyl group, there are an ethyl group, a propyl group, a butyl group, etc.), N-hydroxyethyl N-methylmethacrylamide, etc. with a cyclohexyl group etc.

[0090] Allyl compound: Allyl ester (for example, allyl acetate, allyl caproate, caprylic acid allyl, lauric acid allyl, pulmitic acid allyl, stearic acid allyl, allyl benzoate, aceto allyl acetate, lactic acid allyl, etc.), allyloxy ethanol,

etc.

[0091]vinyl ether: — alkyl vinyl ether (for example, hexylvinyl ether.) Octylvinyl ether, decylvinyl ether, ethylhexyl vinyl ether, Methoxy ethyl–vinyl–ether and ethoxyethylvinyl ether, KURORU ethyl vinyl ether, 1–methyl–2,2–dimethylpropylvinyl ether, 2–ethylbutylvinyl ether, Hydroxyethyl vinyl ether, diethylene–glycol vinyl ether, dimethylaminoethyl vinyl ether, diethylamino ethyl vinyl ether, butylamino ethyl vinyl ether, benzylvinyl ether, tetrahydrofurfuryl vinyl ether, etc.

[0092]Vinyl ester : Vinyl butyrate, vinyliso butyrate, vinyl trimethyl acetate, Vinyldiethyl acetate, a BINIRUBA rate, vinyl caproate, Vinyl KURORU acetate, vinyl dichloro acetate, vinyl methoxy acetate, vinylbutoxy acetate, vinylacetoacetate, vinyl lactate, vinyl–beta–phenyl butyrate, vinylcyclohexyl carboxylate, etc.

[0093]Itaconic–acid dialkyls: Dimethyl itaconate, itaconic acid diethyl, dibutyl itaconate, etc. Dialkyl ester or monoalkyl ester species of boletic acid; dibutylfumarate etc.

[0094]In addition, crotonic acid, itaconic acid, a maleic anhydride, maleimide, acrylonitrile, a methacrylonitrile, MAREIRO nitril, etc.

[0095]In addition, copolymerization may be carried out as long as it is an unsaturated compound of a monomer equivalent to the above–mentioned various repeating units, and copolymerizable addition condensation nature.

[0096]In acidolysis nature resin, a content mole ratio of each repeating unit is suitably set up, in order to adjust the dry etching resistance of resist, standard developing solution fitness and substrate adhesion, a resist profile, resolution that is the general requirements of resist further, heat resistance, sensitivity, etc.

[0097]desirable [all the 5–60 mol% in a repeating unit of content of a butyrolactone system monomeric unit and a repeating unit which has a basis preferably expressed with general formula (II)] among acidolysis nature resin of this invention — more — desirable — 10–55–mol % — it is 15–50–mol % still more preferably.

[0098]Content of a norbornane lactone system monomeric unit and a repeating unit which has a basis preferably expressed with a general formula (V–1) or (V–2) among acidolysis nature resin of this invention, all the 5–60–mol % in a repeating unit is preferred — more — desirable — 10–50–mol % — it is 15–40–mol % still more preferably.

[0099]Content of a cyclohexane lactone system monomeric unit and a repeating unit which has a basis preferably expressed with a general formula (V–3) or (V–4) among acidolysis nature resin of this invention, all the 5–60–mol % in a repeating unit is preferred — more — desirable — 10–55–mol % — it is 15–50–mol % still more preferably.

[0100]desirable [all the 3–40 mol% in a repeating unit of content of an adamantane lactone system monomeric unit and a repeating unit which has a basis preferably expressed with general formula (I)] among acidolysis nature resin of this invention — more — desirable — 5–35–mol % — it is 8–30–mol % still more preferably.

[0101]moreover — desirable [all the 25–70 mol% in a repeating unit of content of a repeating unit which has a substructure containing alicyclic hydrocarbon expressed with general formula (pI) – (pVI)] among acidolysis nature resin — more — desirable — 30–65–mol % — it is 35–60–mol % still more preferably.

[0102]an account of the upper, although content in resin of a repeating unit based on a monomer of further copolymerization ingredient can also be suitably set up according to performance of desired resist, Less

than 99 mol % is preferred to the total number of mols which a repeating unit which has a substructure containing alicyclic hydrocarbon generally expressed with a repeating unit, above-mentioned general formula (pI) – (pVI) which have the above-mentioned lactone structure totaled, It is less than 80 mol % preferably [it is more desirable and] to a 90 mol % less or equal and a pan.

[0103] Acidolysis nature resin used for this invention is compoundable in accordance with a conventional method (for example, radical polymerization). For example, as the general synthesis method, are a package or monomer species are taught to a reaction vessel in the middle of a reaction, This if needed A reactional solvent, for example, a tetrahydrofuran, 1,4-dioxane, Ether, such as diisopropyl ether, and the ketone like methyl ethyl ketone and methyl isobutyl ketone. After making it dissolve in an ester solvent like ethyl acetate, and a solvent which dissolves a constituent of this invention like the further below-mentioned propylene-glycol-monomethyl-ether acetate and being uniform, A polymerization is made to start using radical initiators (an azo initiator, peroxide, etc.) of heating and marketing if needed under inert gas atmospheres, such as nitrogen and argon. An initiator is added by an addition or division by request, after ending reaction, it supplies to a solvent and desired polymer is collected by methods, such as a granular material or solid recovery. Concentration of a reaction is 20 % of the weight or more, and is 40 % of the weight or more still more preferably 30% of the weight or more preferably. Reaction temperature is 10 ** – 150 **, and is 50–100 ** still more preferably 30 ** – 120 ** preferably.

[0104] Weight average molecular weight of resin concerning this invention is 1,000–200,000 preferably as a polystyrene reduced property by the GPC method. Since development nature will deteriorate or viscosity will become very high if 200,000 is exceeded undesirably [so], since weight average molecular weight is seen [heat resistance or dry etching resistance degradation] by less than 1,000, a result which is not so preferred — film production nature deteriorates — is produced.

[0105] In a positive resist composition of this invention, as for loadings in the whole constituent of all the resin concerning this invention, 40 to 99.99 % of the weight is preferred among all the resist solid content, and they are 50 to 99.97 % of the weight more preferably.

[0106][2](B) A compound which generates acid by the exposure of active light or radiation (photo-oxide generating agent)

A photo-oxide generating agent used by this invention is a compound which generates acid by the exposure of active light or radiation.

[0107] As a photo-oxide generating agent used by this invention, a photoinitiator of optical cationic polymerization, a publicly known light (400–200-nm ultraviolet rays and a far ultraviolet ray — preferably especially) currently used for a photoinitiator of an optical radical polymerization, an optical decolorizing agent of coloring matter, optical alterant, or micro resist Compounds which generate acid by g line, h line, i line, KrF excimer laser light, ArF excimer laser light, an electron beam, X-rays, a molecular beam, or an ion beam, and those mixtures can be used choosing them suitably.

[0108] As a photo-oxide generating agent used for other this inventions, For example, diazonium salt, ammonium salt, phosphonium salt, iodonium salt, Onium salt, such as sulfonium salt, a seleno NIUMU salt, and arsonium salt, An organic halogenated compound, an organic metal/organic halogenated compound, a photo-oxide generating agent that has o-nitrobenzyl type protective group, A compound which is represented by imino sulfonate etc. and which carries out a photolysis and generates sulfonic acid, a

disulfon compound, an diazoketo sulfone, an diazodisulfon compound, etc. can be mentioned. A basis which generates acid by such lights, or a compound which introduced a compound into a main chain or a side chain of polymer can be used.

[0109]Furthermore, V.N.R.Pillai, Synthesis, (1), 1 (1980), A. Abad etal, Tetrahedron Lett., (47) 4555 (1971), D.H.R. A compound which generates acid by light of a statement can also be used for Barton etal, J.Chem.Soc., (C), 329 (1970), U.S. Pat. No. 3,779,778, European patent No. 126,712, etc.

[0110]In a compound which decomposes by the exposure of the above-mentioned active light or radiation, and generates acid, especially other photo-oxide generating agents effectively used together are explained below.

(1) S-triazine derivative expressed with an oxazole derivative or a general formula (PAG2) expressed with a following general formula (PAG1) which a trihalomethyl group replaced.

[0111]

[Formula 39]

[0112]As for R^{201} , the aryl group which is not replaced [substitution or], an alkenyl group, and R^{202} show among a formula the aryl group which is not replaced [substitution or], an alkenyl group, an alkyl group, and $-C(Y)_3$. Y shows a chlorine atom or a bromine atom. Although the following compounds can specifically be mentioned, it is not limited to these.

[0113]

[Formula 40]

[0114](2) Iodonium salt expressed with the following general formula (PAG3), or sulfonium salt expressed with a general formula (PAG4).

[0115]

[Formula 41]

[0116]Formula Ar^1 and Ar^2 show respectively the aryl group which is not replaced [substitution or] independently here. R^{203} , R^{204} , and R^{205} show respectively the alkyl group which is not replaced [substitution or] and an aryl group independently.

[0117] Z^- is shown and an opposite anion For example, BF_4^- , AsF_6^- , PF_6^- , SbF_6^- , Perfluoro alkane-sulfonic-acid anions, such as SiF_6^{2-} , ClO_4^- , and $CF_3SO_3^-$, Condensation polynuclear aromatic-sulfonic-acid anions, such as a pentafluoro benzenesulfonic acid anion and a naphthalene-1-sulfonate anion, anthraquinone sulfonic acid Although an anion, a sulfonic group content color, etc. can be mentioned, it is not limited to these.

[0118]Two and Ar^1 of R^{203} , R^{204} , and the R^{205} , and Ar^2 may be combined via each single bond or substituent.

[0119]Although a compound shown below as an example is mentioned, it is not limited to these.

[0120]

[Formula 42]

[0121]

[Formula 43]

[0122]

[Formula 44]

[0123]

[Formula 45]

[0124]

[Formula 46]

[0125]

[Formula 47]

[0126]

[Formula 48]

[0127]

[Formula 49]

[0128]

[Formula 50]

[0129]

[Formula 51]

[0130]

[Formula 52]

[0131]

[Formula 53]

[0132]

[Formula 54]

[0133]

[Formula 55]

[0134] In the above, Ph expresses a phenyl group. A general formula (PAG3) and the above-mentioned onium salt shown by (PAG4) are publicly known, for example, can be compounded by the method of a

statement to U.S. Pat. No. 2,807,648 and said 4,247,473 No., JP,53-101,331,A, etc.

[0135](3) The imino sulfonate derivative expressed with the disulfon derivative or general formula (PAG6) expressed with a following general formula (PAG5).

[0136]

[Formula 56]

[0137]Ar³ and Ar⁴ show respectively the aryl group which is not replaced [substitution or] independently among a formula. R²⁰⁶ shows the alkyl group which is not replaced [substitution or] and an aryl group. A shows the alkylene group which is not replaced [substitution or], an alkenylene group, and an allylene group.

[0138]Although a compound shown below as an example is mentioned, it is not limited to these.

[0139]

[Formula 57]

[0140]

[Formula 58]

[0141]

[Formula 59]

[0142]

[Formula 60]

[0143]

[Formula 61]

[0144](4) The diazodisulfon derivative expressed with a following general formula (PAG7).

[0145]

[Formula 62]

[0146]R expresses here a straight chain, branching, an annular alkyl group, or the aryl group that may be replaced. Although the compound shown below as an example is mentioned, it is not limited to these.

[0147]

[Formula 63]

[0148]

[Formula 64]

[0149]The addition of these photo-oxide generating agents is usually used in 0.01 to 30% of the weight of the range on the basis of the solid content in a constituent, and is preferably used in 0.5 to 10% of the weight of the range still more preferably 0.3 to 20% of the weight. There is a tendency they to become the tendency

for sensitivity to become low if there are few additions of a photo-oxide generating agent than 0.001 % of the weight, and for the optical absorption of resist to become high too much, and for aggravation of a profile and a process (especially bake) margin to become narrow if there are more additions than 30 % of the weight. [0150][3]The positive resist composition of other additive agent this inventions can be made to contain further an acidolysis nature lysis inhibition compound, a color, a plasticizer, a surface-active agent, a photosensitizer, an organic base nature compound, the compound that promotes the solubility over a developing solution, etc. if needed.

[0151]In a positive resist composition of this invention, the (C) fluorine system and/or a silicon system surface-active agent are contained preferably. It is preferred to contain either of the surface-active agents containing both a fluorochemical surfactant, a silicon system surface-active agent and a fluorine atom, and a silicon atom or two sorts or more in a positive resist composition of this invention. When a positive resist composition of this invention contains the above-mentioned acidolysis nature resin and the above-mentioned surface-active agent, especially when line width of a pattern is much more thin, it is effective, and a developing defect is improved further. As these surface-active agents, for example JP,62-36663,A, JP,61-226746,A, JP,61-226745,A, JP,62-170950,A, JP,63-34540,A, JP,7-230165,A, JP,8-62834,A, JP,9-54432,A, JP,9-5988,A, a U.S. Pat. No. 5405720 item, said 5360692 No., A surface-active agent said 5529881 No., said 5296330 No., said 5436098 No., said 5576143 No., said 5294511 No., and given [the] in No. 5824451 can be mentioned, and a surface-active agent of the following marketing can also be used as it is. As a surface-active agent of marketing which can be used, for example EFUTOPPUF301, EF303, (made in new Akita Chemicals), Fluorad FC430, 431 (made by Sumitomo 3M), the megger fuck F171, F173, F176, F189, R08 (made by Dainippon Ink), Fluorochemical surfactants, such as the Sir chlorofluocarbon S-382, SCs 101, 102, 103, 104, 105, and 106 (made by Asahi Glass Co., Ltd.), and Troysol S-366 (made in Troy Chemical), or a silicon system surface-active agent can be mentioned. Polysiloxane polymer KP-341 (made by Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) can be used as a silicon system surface-active agent.

[0152]Loadings of a surface-active agent are usually 0.01 % of the weight – 1 % of the weight preferably on the basis of solid content in a constituent of this invention 0.001 % of the weight – 2% of the weight. It may add independently and these surface-active agents can also be added in some combination.

[0153]As a surface-active agent which can be used besides the above, Specifically Polyoxyethylene lauryl ether, polyoxyethylene stearylether, Polyoxyethylene alkyl ether, such as polyoxyethylene cetyl ether and polyoxyethylene oleylether. Polyoxyethylene alkyl aryl ether, such as polyoxyethylene octylphenol ether and polyoxyethylene nonyl phenol ether. Polyoxyethylene polyoxypropylene block copolymer. Sorbitan monolaurate, sorbitan monopalmitate, sorbitan monostearate, Sorbitan fatty acid ester species, such as sorbitan monooleate, sorbitan trioleate, and sorbitan tristearate, Polyoxyethylene sorbitan monolaurate, polyoxyethylene sorbitan monopalmitate, The Nonion system surface-active agents, such as polyoxyethylene sorbitan fatty acid ester, such as polyoxyethylenesorbitan monostearate, polyoxyethylene sorbitan trioleate, and polyoxyethylene sorbitan tristearate, etc. can be mentioned. Loadings of other surface-active agents of these of below the amount part of duplexs are usually one or less weight section preferably per solid content 100 weight section in a constituent of this invention.

[0154]Desirable (D) organic base nature compound which can be used by this invention is a compound

[0155]

[Formula 65]

[0156] Here R^{250} , R^{251} , and R^{252} , Independently respectively A hydrogen atom, the alkyl group of the carbon numbers 1-6, the amino alkyl group of the carbon numbers 1-6, It is the substitution or the unsubstituted aryl group of the hydroxyalkyl group of the carbon numbers 1-6, or the carbon numbers 6-20, and it may combine with each other and R^{251} and R^{252} may form a ring here.

[0157]

[Formula 66]

[0158](the inside of a formula, R²⁵³, R²⁵⁴, R²⁵⁵, and R²⁵⁶ — each — the alkyl group of the carbon numbers 1–6 is shown independently)

A desirable compound is a nitrogen-containing basic compound which has two or more nitrogen atoms of different chemical environment in a monad, and is a compound which has especially a compound or an alkylamino group including both ring structures containing an amino group and a nitrogen atom which are not replaced [substitution or] preferably. As a desirable example, aminopyridine which is not replaced [guanidine which is not replaced / substitution or /, substitution, or], Aminopyrrolidine which is not replaced [amino alkyl pyridine which is not replaced / substitution or / substitution or], inda which is not replaced [substitution or] — a pyrazole which is not replaced [sol, substitution, or]. Pyrimidine which is not replaced [pyrazine which is not replaced / substitution or /, substitution or], Amino alkyl morpholine etc. which is not replaced [amino morpholine which is not replaced / a piperazine which is not replaced / pyrazoline which is not replaced / imidazoline which is not replaced / a pudding which is not replaced / substitution or /, substitution, or /, substitution, or /, substitution, or /, substitution, or /, substitution, or /] are mentioned. Desirable substituents are an amino group, an amino alkyl group, an alkylamino group, an amino aryl group, an arylamino group, an alkyl group, an alkoxy group, an acyl group, an acyloxy group, an aryl group, an aryloxy group, a nitro group, a hydroxyl group, and a cyano group.

[0159] As a desirable example of a nitrogen-containing basic compound, guanidine, 1,1-dimethylguanidine, 1,1,3,3, - tetramethyl guanidine, 2-aminopyridine, 3-aminopyridine, 4-aminopyridine, 2-dimethylamino pyridine, 4-dimethylaminopyridine, 2-diethylamino pyridine, 2-(aminomethyl) pyridine, 2-amino-3-methylpyridine, 2-amino-4-methylpyridine, 2-amino-5-methylpyridine, 2-amino-6-methylpyridine, 3-aminoethyl pyridine, 4-aminoethyl pyridine, 3-aminopyrrolidine, A piperazine, N-(2-aminoethyl) piperazine, N-(2-aminoethyl) piperidine, 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, 4-piperidino piperidine, 2-imino piperidine, 1-(2-aminoethyl) pyrrolidine, a pyrazole, 3-amino-5-methyl pyrazole, a 5-amino-3-methyl-1-p-tolyl pyrazole, Pyrazine, 2-(aminomethyl)-5-methyl pyrazine, pyrimidine, 2,4-diaminopyrimidine, 4,6-dihydroxypyrimidine, 2-pyrazoline, 3-pyrazoline, N-amino morpholine, N-(2-aminoethyl) morpholine, 1, 5-diazabicyclo [4.3.0]Non-5-ene, 1, 8-diazabicyclo [5.4.0]Undec-7-ene, 1, 4-diazabicyclo [2.2.2]Octane, 2,4,5-triphenylimidazole, N-methylmorpholine, The 3rd class morpholine derivatives, such as N-ethylmorpholine, N-hydroxyethyl morpholine, N-benzylmorpholine, and cyclohexyl morpholino ethyl thiourea (CHMETU), and hindered amine (for example, this gazette) given in JP,11-52575,A

Although a thing of a statement, etc. are mentioned to [0005], it is not limited to this.

[0160]Especially a desirable example is 1 and 5-diazabicyclo. [4.3.0]Non-5-ene, 1, 8-diazabicyclo [5.4.0]Undec-7-ene, 1, 4-diazabicyclo [2.2.2]Octane, 4-dimethylaminopyridine, hexamethylenetetramine, Hindered amine, such as the 3rd class morpholines, such as 4,4-dimethylimidazoline, pyrrole, pyrazoles, imidazole derivatives, pyridazines, pyrimidines, and CHMETU, and bis(1,2,2,6,6-pentamethyl 4-piperidyl)SEBAGETO, can be mentioned. 1, 5-diazabicyclo especially [4.3.0]Non-5-ene, 1, 8-diazabicyclo [5.4.0]Undec-7-ene, 1, 4-diazabicyclo [2.2.2]Octane, 4-dimethylaminopyridine, hexamethylenetetramine, CHMETU, and bis(1,2,2,6,6-pentamethyl 4-piperidyl)SEBAGETO are preferred.

[0161]These nitrogen-containing basic compounds are independent, or are combined two or more sorts and used. The amount of nitrogen-containing basic compound used is usually 0.01 to 5 % of the weight preferably 0.001 to 10% of the weight to solid content of all the constituents of a photosensitive resin composition. At less than 0.001 % of the weight, an effect of addition of the above-mentioned nitrogen-containing basic compound is not acquired. On the other hand, when it exceeds 10 % of the weight, there is a tendency for the development nature of a fall of sensitivity or a non-exposed area to get worse.

[0162]A positive resist composition of this invention is melted in a solvent which dissolves each above-mentioned ingredient, and is applied on a base material. As a solvent used here, ethylene dichloride, cyclohexanone, Cyclopentanone, 2-heptanone, gamma-butyrolactone, methyl ethyl ketone, Ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, 2-methoxy ethyl acetate, ethylene glycol monoethyl ether acetate, Propylene glycol monomethyl ether, propylene-glycol-monomethyl-ether acetate (PGMEA), Toluene, ethyl acetate, butyl acetate, methyl lactate, ethyl lactate, methoxy methyl propionate, ethoxyethyl propionate, methyl pyruvate, ethyl pyruvate, pyruvic acid propyl, N,N-dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, N-methyl pyrrolidone, a tetrahydrofuran, etc. are preferred — these solvents — it is used, independent or mixing.

[0163]Also in the above, as a desirable solvent, propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, 2-heptanone, gamma-butyrolactone, ethylene glycol monomethyl ether, Ethylene glycol monoethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether acetate, Propylene-glycol-monomethyl-ether, propylene glycol monoethyl ether, butyl acetate, methyl lactate, ethyl lactate, methoxy methyl propionate, and ethoxyethyl propionate, N-methyl pyrrolidone, and a tetrahydrofuran can be mentioned.

[0164]Such a positive resist composition of this invention is applied on a substrate, and forms a thin film. As for thickness of this coat, 0.2–1.2 micrometers is preferred. With an inorganic substrate which can be used in this invention, the usual BareSi board, an SOG board, or a substrate that has an inorganic antireflection film of a statement next can be mentioned. In this invention, commercial inorganic matter or an organic antireflection film can be used as occasion demands.

[0165]As an antireflection film, inorganic film types, such as titanium, a titanium dioxide, titanium nitride, chrome oxide, carbon, and alpha-silicon, and an organic layer type which consists of an extinction agent and a polymeric material can use. The former needs equipment of a vacuum evaporator, a CVD system, a sputtering system, etc. for film formation. As an organic antireflection film, for example A condensation product of a diphenylamine derivative given in JP,7-69611,B, and formaldehyde denaturation melamine resin, What consists of alkalis soluble resin and an extinction agent, a maleic anhydride copolymer given in a U.S. Pat. No. 5294680 item, and a reactant of a diamine type extinction agent, A thing containing a resin binder

given in JP,6-118631,A, and a methylolmelamine system heat cross linking agent, An acrylic resin type antireflection film which has a carboxylic acid group, an epoxy group, and an extinction group given in JP,6-118656,A in the same intramolecular, What consists of methylolmelamine and a benzophenone series extinction agent given in JP,8-87115,A, a thing which added a low molecule extinction agent to polyvinyl alcohol resin given in JP,8-179509,A, etc. are mentioned. DUV30 series by brewer Saiensu-Sha, DUV-40 series, ARC25, AC-2 made from SHIPURE, AC-3, AR19, and AR20 grade can also be used as an organic antireflection film.

[0166]On a substrate (example: silicon / diacid-ized silicon covering) which is used for manufacture of a precision integrated circuit device, the above-mentioned resist liquid (on a substrate which was able to provide the above-mentioned antireflection film as occasion demands), A good resist pattern can be obtained by exposing through a predetermined mask after spreading with suitable coating methods, such as a spinner and a coating machine, and developing negatives by performing bake. As exposing light, it is light with a wavelength of 150 nm – 250 nm preferably here. Specifically, a KrF excimer laser (248 nm), an ArF excimer laser (193 nm), F₂ excimer laser (157 nm), X-rays, an electron beam, etc. are mentioned.

[0167]As a developing solution, sodium hydroxide, a potassium hydrate, sodium carbonate, Inorganic alkali, such as a sodium silicate, metasilicic acid sodium, and an ammonia solution. Primary amines, such as ethylamine and n-propylamine, diethylamine, Tertiary amines, such as secondary amines, such as di-n-butylamine, triethylamine, and methyldiethylamine. Alcohol amines, such as dimethylethanolamine and triethanolamine. Alkaline aqueous solutions, such as cyclic amines, such as quarternary ammonium salt, such as tetramethylammonium hydroxide and tetraethylammoniumhydroxide, pyrrole, and PIHERIJIN, can be used. Alcohols and a surface-active agent can also be used for the above-mentioned alkaline aqueous solution, carrying out adequate amount addition.

[0168]

[Example]Hereafter, although an example explains this invention still more concretely, this invention is not limited to the following examples.

[0169]Synthetic example (1) The lactone monomer of synthetic this invention of lactone system monomer copolymerization resin (1-1), 2-methyl-2-adamantyl methacrylate and hydroxy adamantane methacrylate were taught at a rate of 30/50/20, it dissolved in methyl ethyl ketone, and the solution 450g of 22% of solids concentration was prepared. this solution — the Wako Pure Chem make V-601 — 10-mol% — in addition, this was dropped at 50 g of methyl ethyl ketone heated at 65 ** over 6 hours under a nitrogen atmosphere. Reaction mixture was stirred after the end of dropping for 4 hours. After cooling reaction mixture to the room temperature after ending reaction and ****(ing) crystallization and white powder which deposited to the mixed solvent 5L of distilled water / ISO propyl alcohol =3/1, the obtained granular material with the methanol 1L, and resin (1-1) which is an object was collected. The polymer composition ratios for which it asked from NMR were 32/49/19. The weight average molecular weight of the standard polystyrene conversion searched for by GPC measurement was 10200.

[0170]Resin (1-2) – (1-10) was compounded by the same operation as the above-mentioned synthetic example (1). The above-mentioned resin (1-2) – (1-10) composition ratio, and a molecular weight are shown below. (The repeating units 1, 2, 3, and 4 are the turn from the left of a structural formula.)

[0171]

[Table 1]

[0172]The above-mentioned resin (1-1) and structure - (1-10) are shown below.

[0173]

[Formula 67]

[0174]

[Formula 68]

[0175]

[Formula 69]

[0176]Synthetic example (2) The norbornane lactone monomer of synthetic this invention of norbornane lactone system monomer copolymerization resin (2-1), 2-methyl-2-adamantyl methacrylate and dihydroxy adamantane methacrylate were taught at a rate of 35/50/15, it dissolved in 1,4-dioxane, and the solution 450g of 22% of solids concentration was prepared. this solution — the Wako Pure Chem make V-601 — 10-mol% — in addition, this was dropped at 50 g of 1,4-dioxane heated at 65 °C over 6 hours under a nitrogen atmosphere. Reaction mixture was stirred after the end of dropping for 4 hours. After cooling reaction mixture to the room temperature after ending reaction and ****(ing) crystallization and white powder which deposited to the mixed solvent 5L of distilled water / ISO propyl alcohol =3/1, the obtained granular material with the methanol 1L, and resin (2-1) which is an object was collected. The polymer composition ratios for which it asked from NMR were 36/48/16. The weight average molecular weight of the standard polystyrene conversion searched for by GPC measurement was 11300.

[0177]Resin (2-2) - (2-10) was compounded by the same operation as the above-mentioned synthetic example (2). The above-mentioned resin (2-2) - (2-10) composition ratio, and a molecular weight are shown below. (The repeating units 1, 2, 3, and 4 are the turn from the left of a structural formula.)

[0178]

[Table 2]

[0179]The above-mentioned resin (2-1) and structure - (2-10) are shown below.

[0180]

[Formula 70]

[0181]

[Formula 71]

[0182]

[Formula 72]

[0183]Synthetic example (3) The cyclohexane lactone monomer of synthetic this invention of cyclohexane

lactone system monomer copolymerization resin (3-1), 2-adamantyl 2-propyl methacrylate, hydroxy adamantane methacrylate, and methacrylic acid were prepared at a rate of 25/50/15/10, it dissolved in N,N-dimethylacetamide, and the solution 450g of 22% of solids concentration was prepared. this solution — the Wako Pure Chem make V-601 — 10-mol% — in addition, this was dropped at 50 g of N,N-dimethylacetamide heated at 70 °C over 6 hours under a nitrogen atmosphere. Reaction mixture was stirred after the end of dropping for 4 hours. After cooling reaction mixture to the room temperature after ending reaction and cooling crystallization and white powder which deposited to the mixed solvent 5L of distilled water / ISO propyl alcohol =3/1, the obtained granular material with the methanol 1L, and resin (3-1) which is an object was collected. The polymer composition ratios for which it asked from NMR were 25/49/16/10. The weight average molecular weight of the standard polystyrene conversion searched for by GPC measurement was 13600.

[0184]Resin (3-2) – (3-10) was compounded by the same operation as the above-mentioned synthetic example (3). The above-mentioned resin (3-2) – (3-10) composition ratio, and a molecular weight are shown below. (The repeating units 1, 2, 3, and 4 are the turn from the left of a structural formula.)

[0185]

[Table 3]

[0186]The above-mentioned resin (3-1) and structure – (3-10) are shown below.

[0187]

[Formula 73]

[0188]

[Formula 74]

[0189]

[Formula 75]

[0190]Synthetic example (4) The adamantane lactone monomer of synthetic this invention of adamantane lactone system monomer copolymerization resin (4-1), 2-adamantyl 2-propyl methacrylate and hydroxy adamantane methacrylate were taught at a rate of 15/50/35, it dissolved in N,N-dimethylacetamide, and the solution 450g of 22% of solids concentration was prepared. this solution — the Wako Pure Chem make V-60 — 5-mol% and mercaptopropionic acid 2-ethylhexyl ester 3mol% — in addition, this was dropped at 50 g of N,N-dimethylacetamide heated at 70 °C over 6 hours under a nitrogen atmosphere. Reaction mixture was stirred after the end of dropping for 4 hours. After cooling reaction mixture to the room temperature after ending reaction and cooling crystallization and white powder which deposited to the mixed solvent 5L of distilled water / ISO propyl alcohol =3/1, the obtained granular material with the methanol 1L and also the distilled water 1L, and resin (4-1) which is an object was collected. The polymer composition ratios for which it asked from NMR were 14/50/36. The weight average molecular weight of the standard polystyrene conversion searched for by GPC measurement was 10900.

[0191]Resin (4-2) – (4-7) was compounded by the same operation as the above-mentioned synthetic

example (4). The above-mentioned resin (4-2) – (4-7) composition ratio, and a molecular weight are shown below. (The repeating units 1, 2, 3, and 4 are the turn from the left of a structural formula.)

[0192]

[Table 4]

[0193]The above-mentioned resin (4-1) and structure – (4-7) are shown below.

[0194]

[Formula 76]

[0195]

[Formula 77]

[0196]The resin blend or the following comparison resin 1-4 shown in Tables 1-4 compounded in Examples 1-24 and the comparative example 1 – the example of the 4 (preparation and evaluation of positive resist composition constituent) above-mentioned composition, respectively 2 g, By 4 mg of organic base nature compounds (amine), and necessity with a photo-oxide generating agent and necessity 10 mg of surface-active agents, After having blended as shown in Table 5, and dissolving in 80/20 partially aromatic solvent of PGMEA/ethyl lactate at a rate of 14 % of the weight of solid content, respectively, it filtered by a 0.1-micrometer microfilter and the positive resist composition of Examples 1-24 and the comparative examples 1-4 was prepared.

[0197]

[Formula 78]

[Formula 79]

[0198]

[Table 5]

[0199]As a surface-active agent, it is the W1: megger fuck F176 (made by Dainippon Ink) (fluorine system).

W2: Megger fuck R08 (made by Dainippon Ink) (fluoride and silicone series)

W3: Polysiloxane polymer KP-341 (made by Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.)

W4: Polyoxyethylene nonylphenyl ether W5: Troysol S-366 (made in Troy Chemical)

*****.

[0200]As amine, 1 is 1 and 5-diazabicyclo. [4.3.0]-5-nonene (DBN) is expressed and, as for 2, as for the Tori n-octyl amine 4, the hydroxyantipyrin 5 expresses [as for bis(1,2,2,6,6-pentamethyl 4-piperidyl)SEBAGETO 3] 2,6-diisopropylaniline, as for the antipyrin 6.

[0201](Evaluation test) Product DUV[made by Brewer Science]-30J [160-nm] is first applied on a silicon wafer using a spin coater, After drying, the positive resist composition solution obtained on it was applied using the spin coater, it dried for 90 seconds at 130 **, about 0.4-micrometer positive-type-photoresist film was created, and it exposed by the ArF excimer laser (193 nm) to it. Heat-treatment after exposure was

performed for 90 seconds at 120 **, it rinsed with development and distilled water in 2.38% of tetramethylammonium hydroxide solution, and the resist pattern profile was obtained. Thus, the resist pattern of the obtained silicon wafer was observed with the scanning type microscope (SEM), and resist was evaluated as follows.

[Defocus latitude (DOF)] : A defocus latitude is a contact whole pattern and showed the width of the focus permissible in the range whose mask pattern size is **10% in the light exposure reproducing a 0.15-micrometer pattern.

[Contact whole pattern resolution] : the diameter (micrometer) of the mask of a contact hole resolvable with the light exposure reproducing 0.15 micrometer — a table — the bottom.

[SEM resistance (shrink)] : The line width after irradiating a 160-nm isolated line pattern with an electron beam for observation and 45 seconds by SEM by a KLA ten call company (scanning electron microscope) (the accelerating voltage 800V, current value (4.4pA)), and the rate of change (%) between initial values were measured. It is so good that this value is small.

line width initial value x100 before rate-of-change (%) = (line width after the line width initial value-exposure before an exposure) / exposure — the evaluation result of these is shown in Table 6.

[0202]

[Table 6]

[0203]It turns out that the positive resist composition of this invention is excellent in contact whole pattern resolution and SEM resistance, and also the defocus latitude is also improved so that clearly from the result of Table 6.

[0204]

[Effect of the Invention]The positive resist composition of this invention is suitable for far ultraviolet light, especially ArF excimer laser light with a wavelength of 193 nm, and it excels in contact whole pattern resolution and SEM resistance, and also the defocus latitude is also improved. Therefore, it is used suitably for the lithography using far ultraviolet rays including ArF excimer laser exposure.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003－5374

(P2003－5374A)

(43) 公開日 平成15年1月8日 (2003.1.8)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターミナル* (参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1 2 H 0 2 5
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 52 頁)

(21) 出願番号 特願2001－188414 (P2001－188414)

(22) 出願日 平成13年6月21日 (2001.6.21)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 佐藤 健一郎

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写

真フイルム株式会社内

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

Fターム (参考) 2H025 AA02 AB16 AC04 AC08 AD03

BE00 BG00 FA03 FA12 FA17

(54) 【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物

(57) 【要約】

【課題】 S E M耐性及び解像性に優れ、デフォーカスラチチュードが改善されたポジ型レジスト組成物を提供すること。

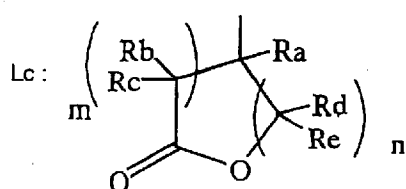
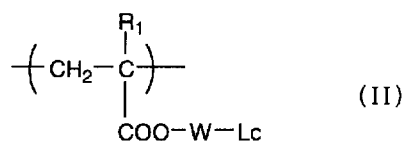
【解決手段】 特定のラクトンモノマー単位を有し、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増加する樹脂の2種以上のブレンドと、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物とを含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) (a1) プチロラクトン類、(a2) ノルボルナンラクトン類、(a3) シクロヘキサンラクトン類、及び(a4) アダマンタンラクトン類から選ばれる少なくとも1種のモノマー単位を有し、酸的作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増加する樹脂を少なくとも2種、及び(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有するポジ型レジスト組成物において、該樹脂(A)の混合物が上記(a1)～(a4)のモノマー単位のうち少なくとも2種を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

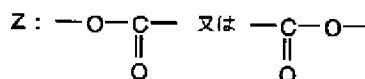
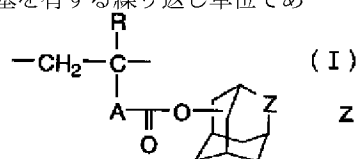
【請求項2】 (A)の樹脂において、(a1)のプチロラクトン系モノマー単位が下記一般式(I1)で示される繰り返し単位であることを特徴とする請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。

【化1】



一般式(II)中、R₁は、水素原子又はメチル基を表す。Wは、単結合、アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す。R_a、R_b、R_c、R_d、R_eは各々独立に、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す。m、nは各々独立に0～3の整数を表し、m+nは、2以上6以下である。

【請求項3】 (A)の樹脂において、(a2)のノルボルナンラクトン系モノマー単位が下記一般式(V-1)又は(V-2)で示される基を有する繰り返し単位であ

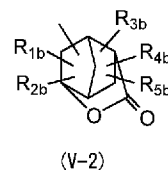
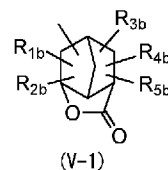


【0016】一般式(I)において、Aは単結合、アルキレン基、シクロアルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す。Rは水素原子、炭素数1～4のアルキル基、シアノ基、又はハロゲン原子を表す。

【請求項6】 (A)の樹脂が、更に下記一般式(p

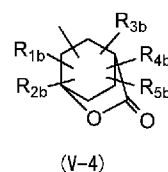
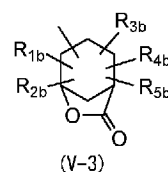
ることを特徴とする請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。

【化2】



一般式(V-1)～(V-2)において、R_{1b}～R_{5b}は、各々独立に水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表す。R_{1b}～R_{5b}の内の2つは、結合して環を形成してもよい。

【請求項4】 (A)の樹脂において、(a3)のシクロヘキサンラクトン系モノマー単位が下記一般式(V-3)又は(V-4)で示される基を有する繰り返し単位であることを特徴とする請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。



一般式(V-3)～(V-4)において、R_{1b}～R_{5b}は、各々独立に水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表す。R_{1b}～R_{5b}の内の2つは、結合して環を形成してもよい。

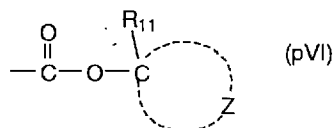
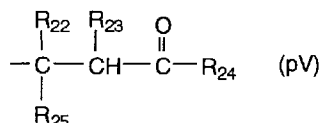
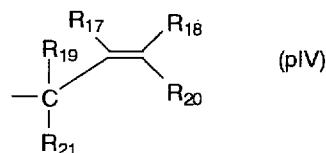
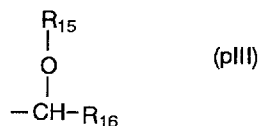
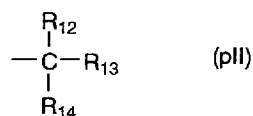
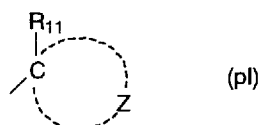
【請求項5】 (A)の樹脂において、(a4)のアダマンタンラクトン系モノマー単位が下記一般式(I)で示される繰り返し単位であることを特徴とする請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。

【化4】

I)～一般式(pVI)で示される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位から選択される少なくとも1種を含有することを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【化5】

3



(式中、R₁₁ は、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基又はsec-ブチル基を表し、Zは、炭素原子とともに脂環式炭化水素基を形成するのに必要な原子団を表す。R₁₂～R₁₆ は、各々独立に、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、R₁₂～R₁₄ のうち少なくとも1つ、もしくはR₁₅、R₁₆ のいずれかは脂環式炭化水素基を表す。R₁₇～R₂₁ は、各々独立に、水素原子、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、R₁₇～R₂₁ のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。また、R₁₉、R₂₁ のいずれかは炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表す。R₂₂～R₂₅ は、各々独立に、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、R₂₂～R₂₅ のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。また、R₂₃ とR₂₄ は、互いに結合して環を形成していてもよい。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、超LSIや高容量マイクロチップの製造等の超マイクロリソグラフィプロセスやその他のフォトファブリケーションプロセスに使

4

用するポジ型レジスト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、集積回路はその集積度を益々高めており、超LSIなどの半導体基板の製造に於いてはハーフミクロン以下の線幅から成る超微細パターンの加工が必要とされるようになってきた。その必要性を満たすためにフォトリソグラフィーに用いられる露光装置の使用波長は益々短波化し、今では、遠紫外線の中でも短波長のエキシマレーザー光(XeCl、KrF、ArFなど)を用いることが検討されるまでになってきている。この波長領域におけるリソグラフィーのパターン形成に

用いられるものとして、化学増幅系レジストがある。【0003】一般に化学増幅系レジストは、通称2成分系、2.5成分系、3成分系の3種類に大別することができる。2成分系は、光分解により酸を発生する化合物(以後、光酸発生剤という)とバインダー樹脂とを組み合わせている。該バインダー樹脂は、酸の作用により分解して、樹脂のアルカリ現像液中での溶解性を増加させる基(酸分解性基ともいう)を分子内に有する樹脂である。2.5成分系はこうした2成分系に更に酸分解性基を有する低分子化合物を含有する。3成分系は光酸発生剤とアルカリ可溶性樹脂と上記低分子化合物を含有するものである。

【0004】上記化学増幅系レジストは紫外線や遠紫外線照射用のフォトレジストに適しているが、その中でさらに使用上の要求特性に対応する必要がある。ArF光源用のフォトレジスト組成物としては、ドライエッチング耐性付与の目的で脂環式炭化水素部位が導入された樹脂が提案されているが、脂環式炭化水素部位導入の弊害として系が極めて疎水的になるがために、従来レジスト現像液として幅広く用いられてきたテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(以下TMAH)水溶液での現像が困難となったり、現像中に基板からレジストが剥がれてしまうなどの現象が見られる。このようなレジストの疎水化に対応して、現像液にイソプロピルアルコールなどの有機溶媒を混ぜるなどの対応が検討され、一応の成果が見られるものの、レジスト膜の膨潤の懸念やプロセスが煩雑になるなど必ずしも問題が解決されたとは言えない。レジストの改良というアプローチでは親水基の導入により疎水的な種々の脂環式炭化水素部位を補うという施策も数多くなされている。

【0005】特開平10-10739号公報には、ノルボルネン環等の脂環式構造を主鎖に有するモノマー、無水マレイン酸、カルボキシル基を有するモノマーを重合して得られる重合体を含むエネルギー感受性レジスト材料が記載されている。特開平10-111569号公報には、主鎖に脂環式骨格を有する樹脂と感放射線性酸発生剤とを含有する感放射線性樹脂組成物が記載されている。特開平11-109632号公報には、極性基含有脂環式官能基と酸分解性基を含有する樹脂を放射線感光

材料に用いることが記載されている。

【0006】上記のように、遠紫外線露光用フォトレジストに用いられる、酸分解性基を含有する樹脂は、分子内に同時に脂肪族の環状炭化水素基を含有することが一般的である。このため樹脂が疎水性になり、それに起因する問題点が存在した。それを改良する上記のような種々の手段が種々検討されたが、上記の技術では未だ不十分な点が多く、改善が望まれている。

【0007】一方、種々のレジスト性能を向上させるために、ラクトン構造を有する樹脂をバインダー樹脂としてレジスト組成物に使用することがこれまで提案されている。例えば、特開平9-90637号及び特開平10-319595号には、モノマー単位の側鎖にブチロラクトン構造を有する重合体を含有するレジスト組成物が記載されている。特開平10-207069号及び特開平11-12326号には、ブチロラクトン部を有するアクリル系樹脂を含有するポジ型レジスト組成物が記載されている。特開平10-274852号には、アルキルで置換されてもよいブチロラクトン残基を有する樹脂を含有する化学増幅型ポジ型レジスト組成物が記載されている。

【0008】特許第3042618号には、ノルボルナンラクトン構造を有する(メタ)アクリレート誘導体を他の重合性化合物と共重合させて得られた重合体を含有するフォトレジスト組成物について記載されている。特開平2000-159758号には、ノルボルナンラクトン構造を繰り返し単位に有する高分子化合物を含有するレジスト材料が記載されている。

【0009】特開平2001-64273号には、シクロヘキサンラクトン構造を有する重合体を使用したレジスト組成物が記載されている。特開平2001-122294号には、アダマンタンラクトン構造を含む樹脂を含有する感光性組成物が記載されている。

【0010】上記した特許によれば、従来のレジスト組成物に比べて解像性あるいはSEM耐性の点で改善は見られるものの、両者はこれまでトレードオフの関係にあり、SEM耐性及び解像性共に改善させることが、この分野における重要な課題となっており、更なる改良が望まれていた。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、SEM耐性及び解像性に優れ、更にデフォーカスラチチュードが改善されたポジ型レジスト組成物を提供することにある。

【0012】

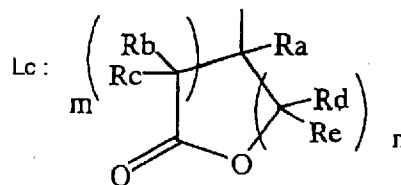
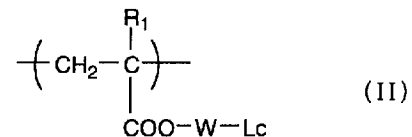
【課題を解決するための手段】本発明者等は、ポジ型化学増幅系レジスト組成物の構成材料を鋭意検討した結果、特定のラクトンモノマー単位を有する酸分解性樹脂を複数種組み合わせることで、本発明の目的が達成されることを知り、本発明に至った。即ち、上記

目的は下記構成によって達成される。

【0013】(1) (A) (a1) ブチロラクトン類、(a2) ノルボルナンラクトン類、(a3) シクロヘキサンラクトン類、及び(a4) アダマンタンラクトン類から選ばれる少なくとも1種のモノマー単位を有し、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増加する樹脂を少なくとも2種、及び(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有するポジ型レジスト組成物において、該樹脂(A)の混合物が上記(a1)～(a4)のモノマー単位のうち少なくとも2種を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。(2) (A)の樹脂において、(a1)のブチロラクトン系モノマー単位が下記一般式(I1)で示される繰り返し単位であることを特徴とする前記(1)に記載のポジ型レジスト組成物。

【0014】

【化6】

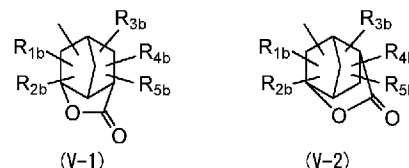


一般式(II)中、R₁は、水素原子又はメチル基を表す。Wは、単結合、アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す。R_a、R_b、R_c、R_d、R_eは各々独立に、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す。m、nは各々独立に0～3の整数を表し、m+nは、2以上6以下である。

(3) (A)の樹脂において、(a2)のノルボルナンラクトン系モノマー単位が下記一般式(V-1)又は(V-2)で示される基を有する繰り返し単位であることを特徴とする前記(1)に記載のポジ型レジスト組成物。

【0015】

【化7】



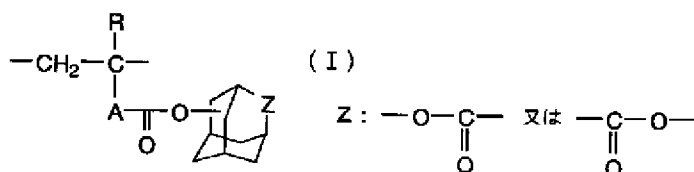
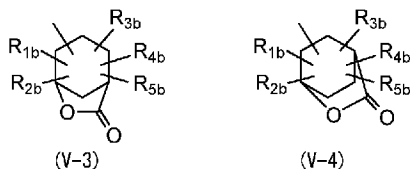
一般式(V-1)～(V-2)において、R_{1b}～R_{5b}は、各々独立に水素原子、置換基を有していてもよ

い、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表す。R_{1b}～R_{5b}の内の2つは、結合して環を形成してもよい。

(4) (A)の樹脂において、(a3)のシクロヘキサンラクトン系モノマー単位が下記一般式(V-3)又は(V-4)で示される基を有する繰り返し単位であることを特徴とする前記(1)に記載のポジ型レジスト組成物。

【0016】

【化8】

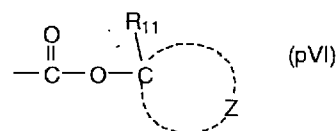
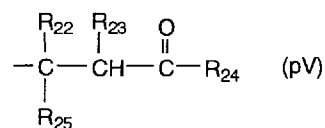
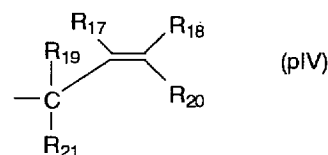
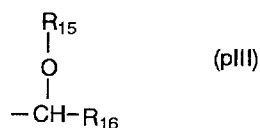
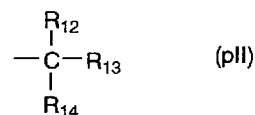
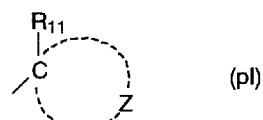


【0018】一般式(I)において、Aは単結合、アルキレン基、シクロアルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す。Rは水素原子、炭素数1～4のアルキル基、シアノ基、又はハロゲン原子を表す。

(6) (A)の樹脂が、更に下記一般式(pI)～一般式(pVI)で示される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位から選択される少なくとも1種を含有することを特徴とする前記(1)～(5)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0019】

【化10】



基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基又は *sec*-ブチル基を表し、Zは、炭素原子とともに脂環式炭化水素基を形成するのに必要な原子団を表す。R₁₂～R₁₆は、各々独立に、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、R₁₂～R₁₄のうち少なくとも1つ、もしくはR₁₅、R₁₆のいずれかは脂環式炭化水素基を表す。R₁₇～R₂₁は、各々独立に、水素原子、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、R₁₇～R₂₁のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。また、R₁₉、R₂₁のいずれかは炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表す。R₂₂～R₂₅は、各々独立に、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、R₂₂～R₂₅のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。また、R₂₃とR₂₄は、互いに結合して環を形成していてもよい。)

【0020】

【発明の実施の形態】以下、本発明に使用する成分について詳細に説明する。

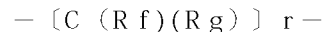
〔1〕(A)酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増加する樹脂(「酸分解性樹脂」ともいう)。

【0021】本発明の酸分解性樹脂(A)としては、

(a1)ブチロラクトン類、(a2)ノルボルナンラクトン類、(a3)シクロヘキサンラクトン類、及び(a4)アダマンタンラクトン類から選ばれる少なくとも1種のモノマー単位を有し、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増加する樹脂を2種以上用いる。本発明の酸分解性樹脂中、(a1)のブチロラクトン類モノマー単位としては、上記一般式(II)で表される繰り返し単位が好ましい。

【0022】ここで、一般式(II)中、R_iは、水素原子又はメチル基を表す。R_a、R_b、R_c、R_d、R_eは各々独立に、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す。m、nは各々独立に0～3の整数を表し、m+nは、2以上6以下である。R_a～R_eの炭素数1～4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基等を挙げることができる。

【0023】一般式(II)において、Wのアルキレン基としては、下記式で表される基を挙げることができる。



上記式中、R_f、R_gは、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4のものを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。rは1～10の整数である。

【0024】上記アルキル基における更なる置換基としては、カルボキシ基、アシルオキシ基、シアノ基、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、置換アルコキシ基、アセチルアミド基、アルコキシカルボニル基、アシル基が挙げられる。ここでアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基等の低級アルキル基を挙げることができる。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。置換アルコキシ基の置換基としては、アルコキシ基等を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4のものを挙げることができる。アシルオキシ基としては、アセトキシ基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。

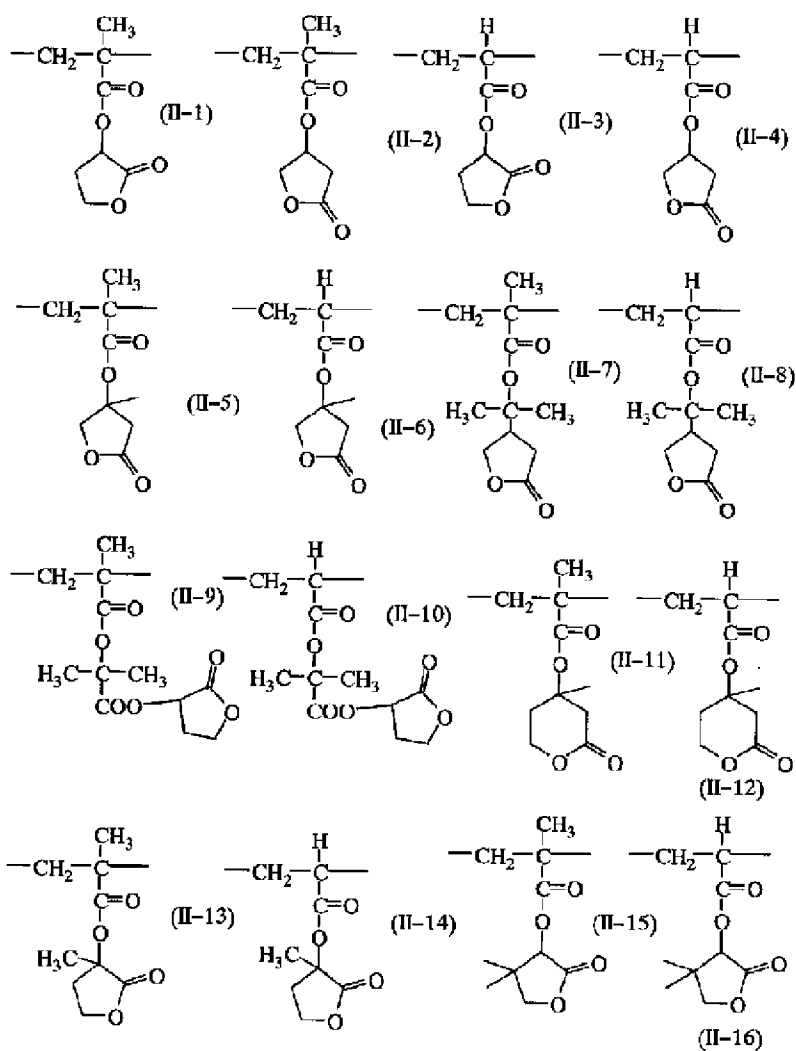
【0025】以下、一般式(II)で示される繰り返し単位に相当するモノマーの具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

【0026】

【化11】

11

12



【0027】

【化12】

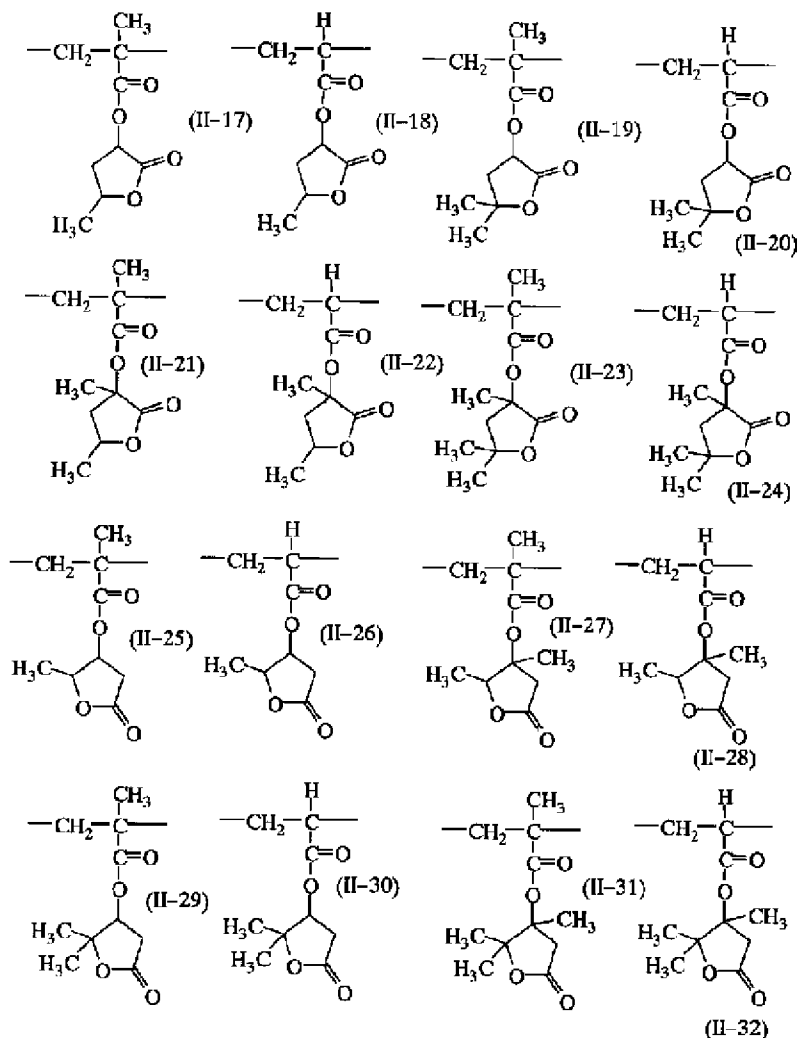
30

40

50

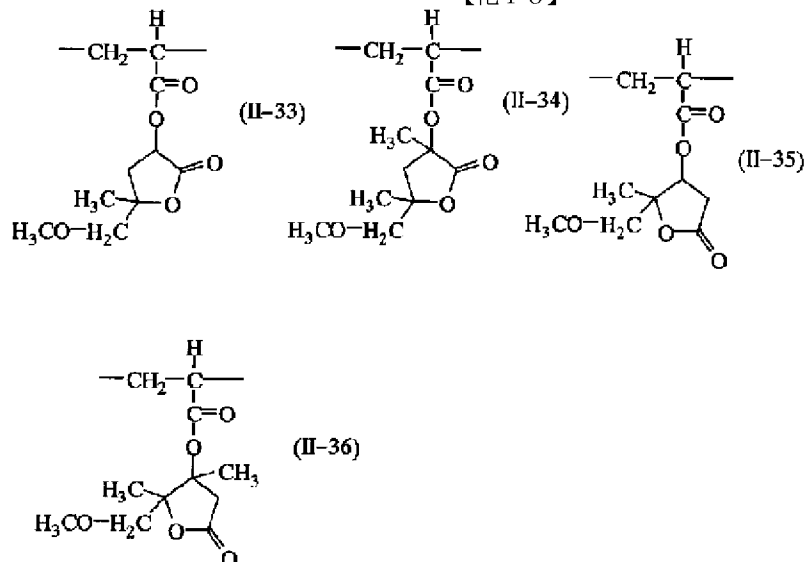
13

14



【0028】

【化13】



【0029】上記一般式(11)の具体例において、特に、露光マージンがより良好になるという点から(II-17)～(II-36)が好ましい。

【0030】本発明の酸分解性樹脂中、(a2)のノルボルナンラクトン類モノマー単位及び(a3)のシクロ

ヘキサンラクトン類モノマー単位としては、各々上記一般式(V-1)～(V-2)及び(V-3)～(V-4)で表される基を有する繰り返し単位が好ましい。

【0031】一般式(V-1)～(V-4)において、R_{1b}～R_{5b}は、各々独立に水素原子、置換基を有してい

でもよい、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表す。R_{1b}～R_{5b}の内の2つは、結合して環を形成してもよい。

【0032】一般式(V-1)～(V-4)において、R_{1b}～R_{5b}におけるアルキル基としては、直鎖状、分岐状のアルキル基が挙げられ、置換基を有していてもよい。直鎖状、分岐状のアルキル基としては、炭素数1～12個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1～10個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基である。

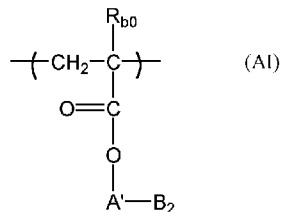
【0033】R_{1b}～R_{5b}におけるシクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等の炭素数3～8個のものが好ましい。R_{1b}～R_{5b}におけるアルケニル基としては、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基等の炭素数2～6個のものが好ましい。また、R_{1b}～R_{5b}の内の2つが結合して形成する環としては、シクロプロパン環、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロオクタン環等の3～8員環が挙げられる。なお、一般式(V-1)～(V-4)におけるR_{1b}～R_{5b}は、環状骨格を構成している炭素原子のいずれに連結していてもよい。

【0034】また、上記アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基が有してもよい好ましい置換基としては、炭素数1～4個のアルコキシ基、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、炭素数2～5のアシル基、炭素数2～5のアシロキシ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、炭素数2～5のアルコキシカルボニル基、ニトロ基等を挙げることができる。

【0035】一般式(V-1)～(V-4)で表される基を有する繰り返し単位としては、下記一般式(A1)で表される繰り返し単位等を挙げることができる。

【0036】

【化14】

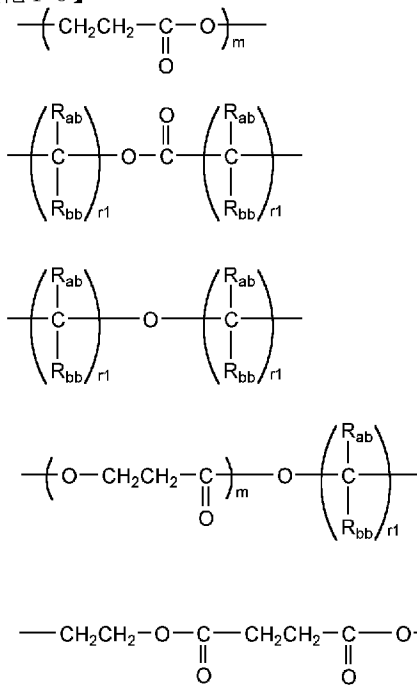


【0037】一般式(A1)中、R_{b0}は、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数1～4の置換もしくは非置換のアルキル基を表す。R_{b0}のアルキル基が有していてもよい好ましい置換基としては、前記一般式(V-1)～(V-4)におけるR_{1b}としてのアルキル基が有していてもよい好ましい置換基として先に例示したものが挙げ

られる。R_{b0}のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができる。R_{b0}は水素原子が好ましい。A'は、単結合、エーテル基、エステル基、カルボニル基、アルキレン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。B₂は、一般式(V-1)～(V-4)のうちのいずれかで示される基を表す。A'において、該組み合わせた2価の基としては、例えば下記式のものが挙げられる。

【0038】

【化15】



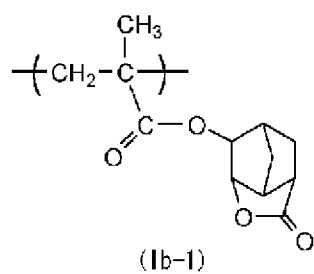
【0039】上記式において、R_{ab}、R_{bb}は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、炭素数1～4のアルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、ヨウ素原子等を挙げることができる。r1は1～10の整数、好ましくは1～4の整数を表す。mは1～3の整数、好ましくは1又は2を表す。

【0040】以下に、一般式(A1)で表される繰り返し単位的具体例を挙げるが、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

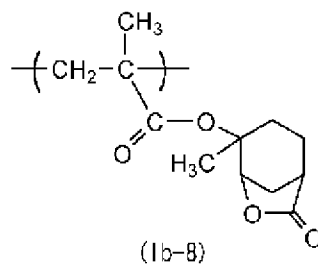
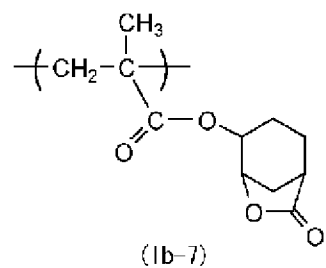
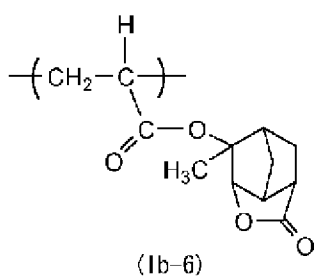
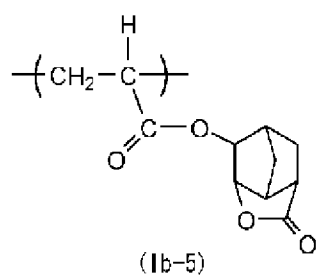
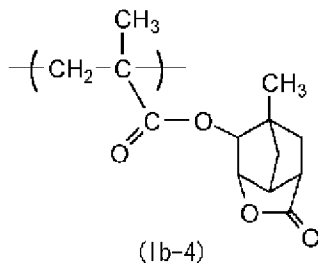
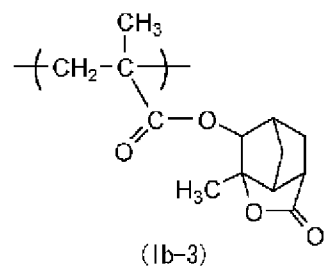
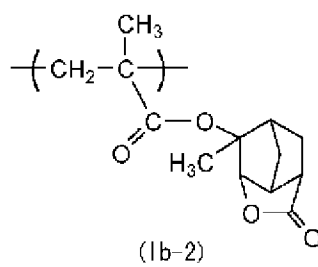
【0041】

【化16】

17



18

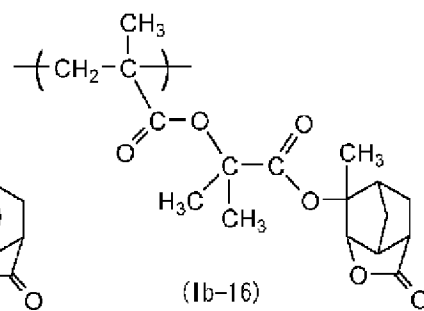
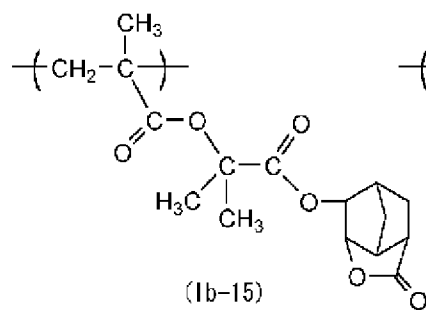
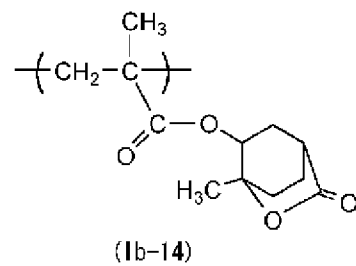
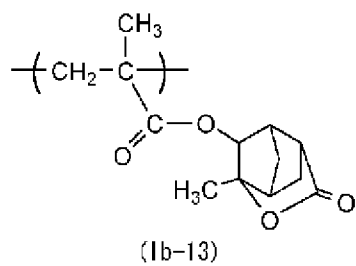
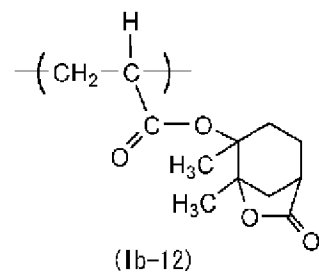
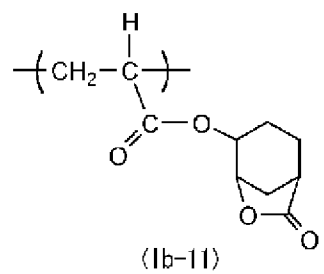
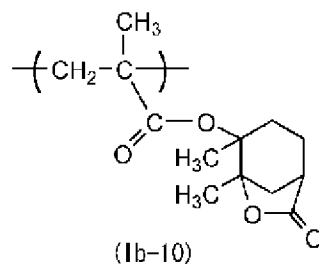
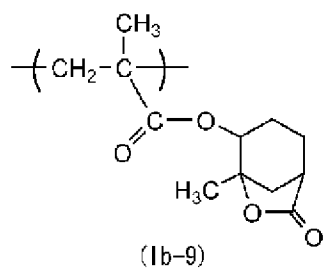


【 0 0 4 2 】

【 化 1 7 】

19

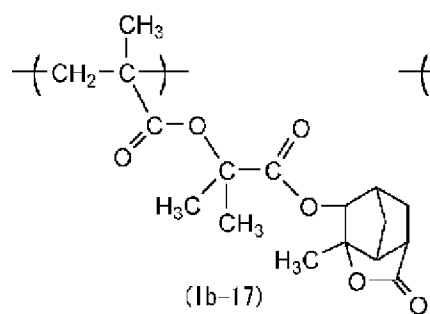
20



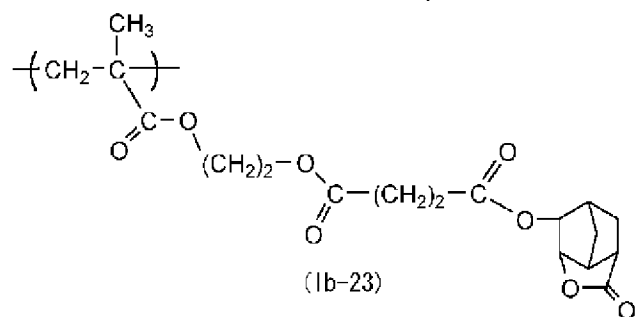
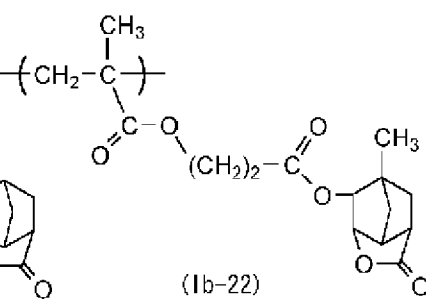
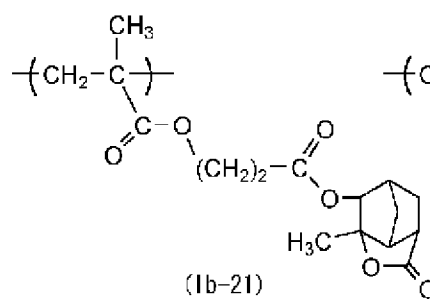
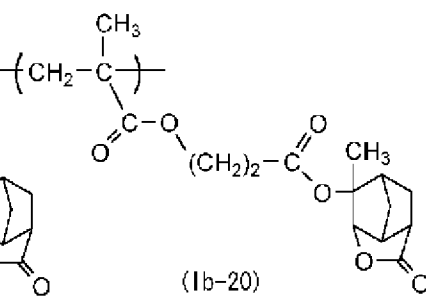
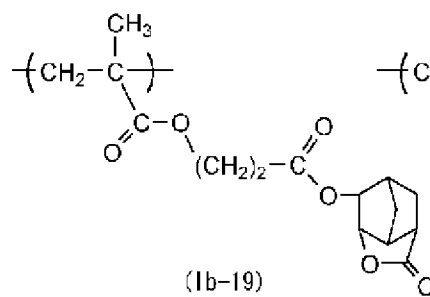
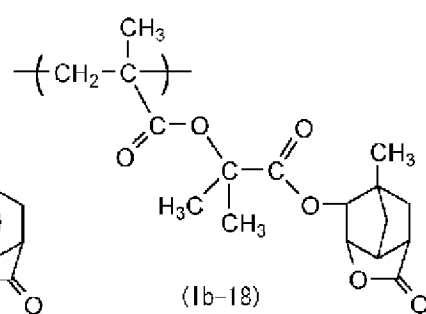
【 0 0 4 3 】

【 化 1 8 】

21



22

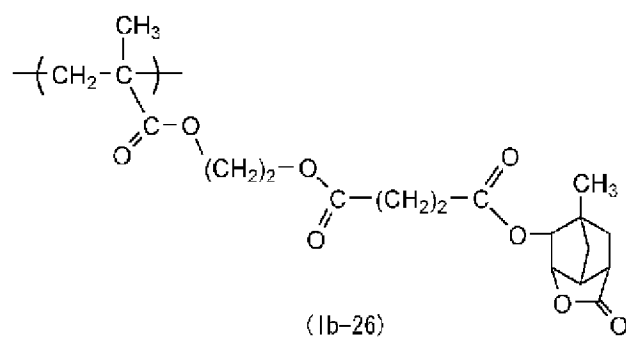
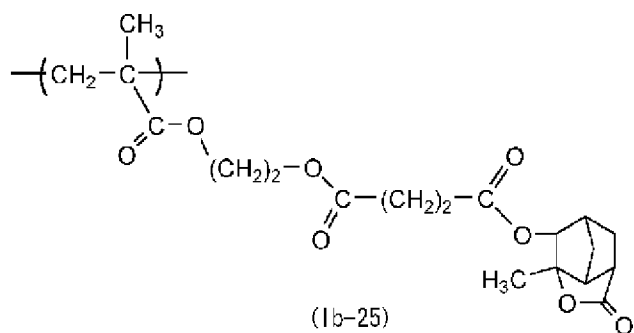
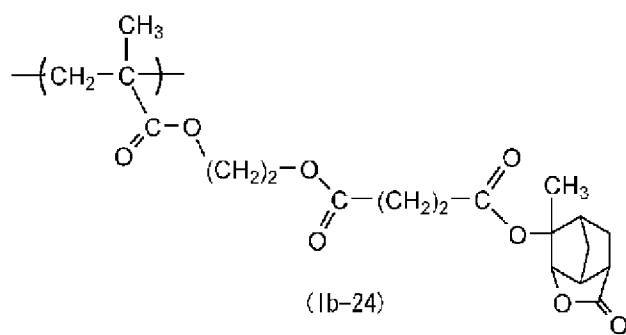


【 0 0 4 4 】

【 化 1 9 】

23

24



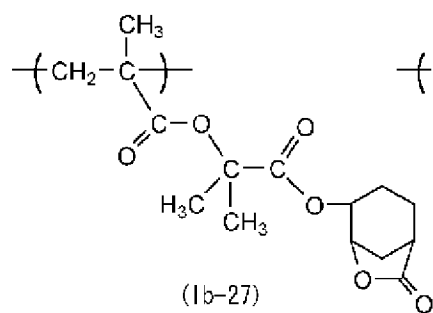
【 0 0 4 5 】

30 【化 2 0】

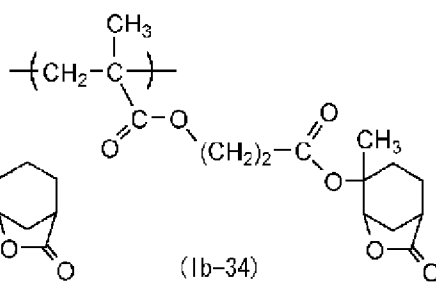
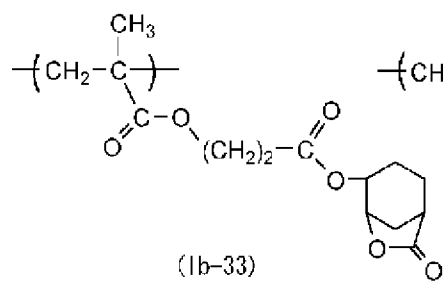
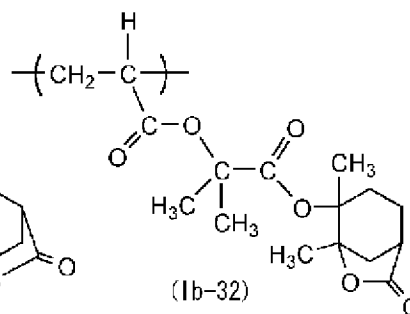
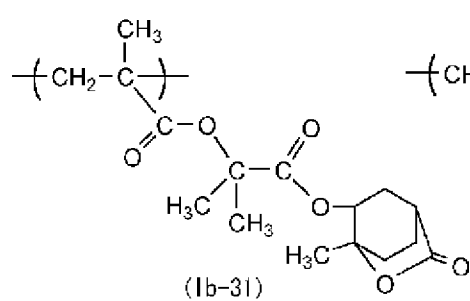
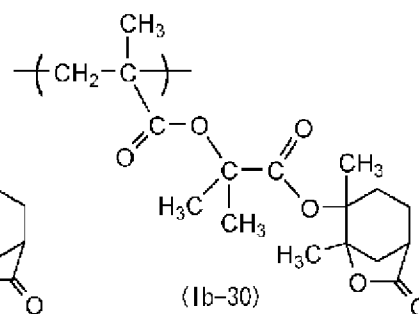
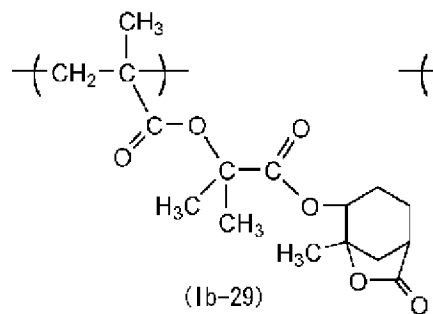
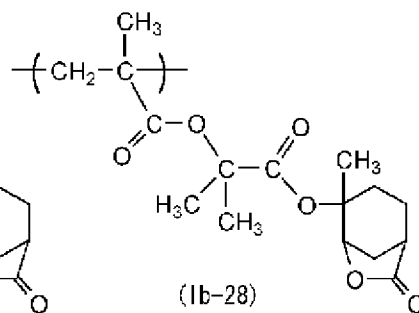
40

50

25



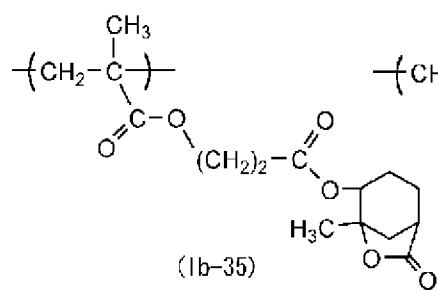
26



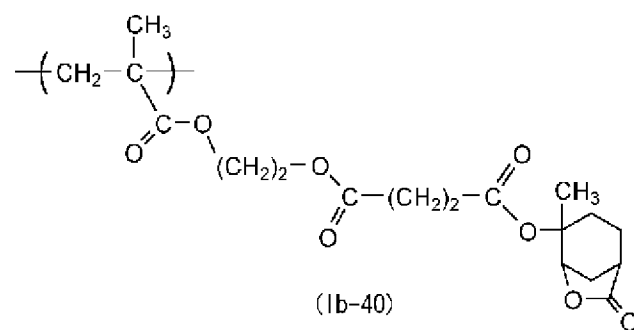
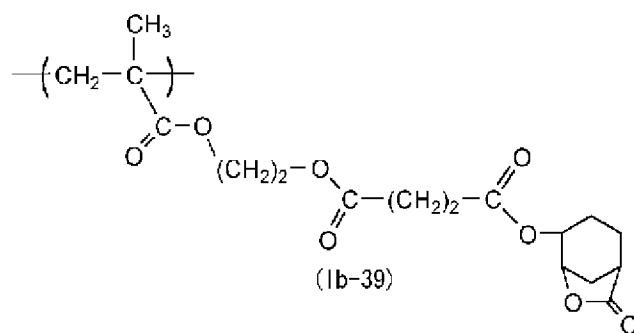
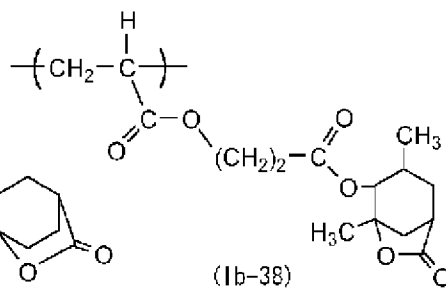
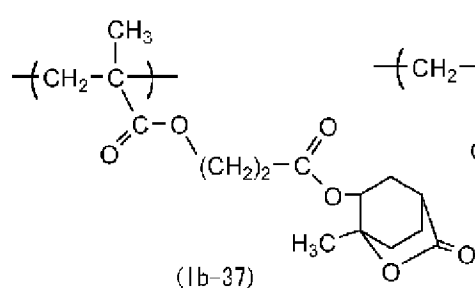
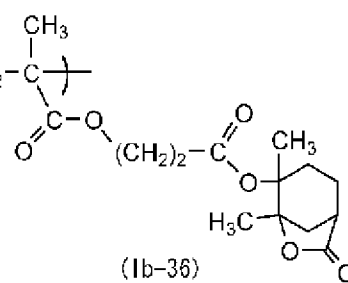
【 0 0 4 6 】

【 化 2 1 】

27

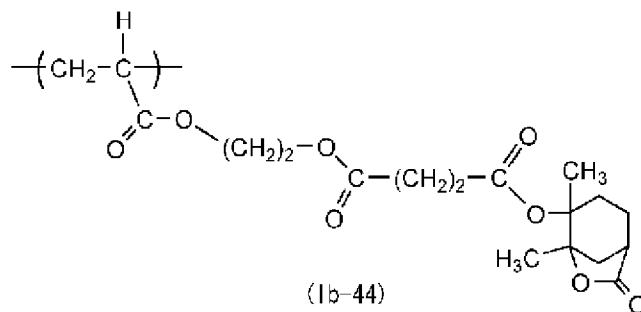
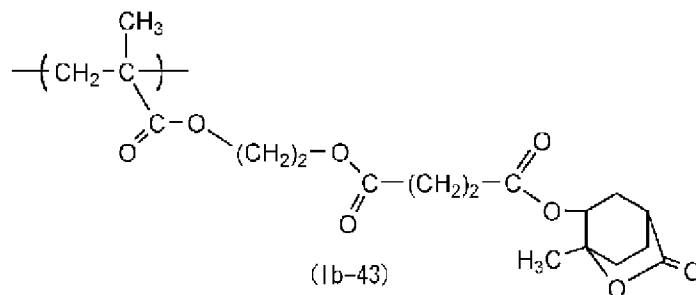
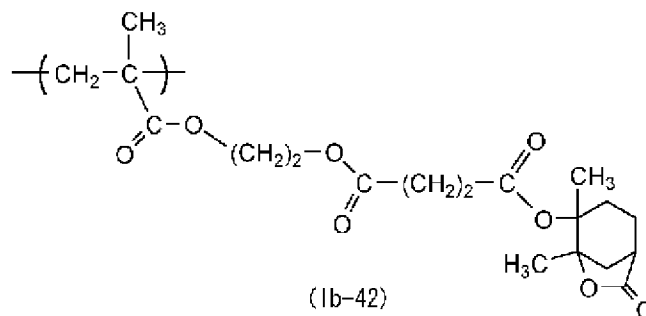
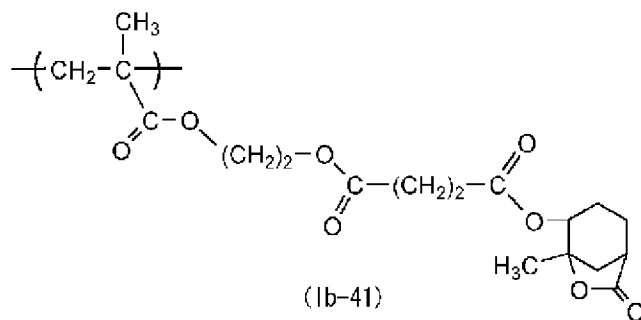


28



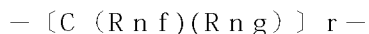
【 0 0 4 7 】

【 化 2 2 】



【0048】本発明の酸分解性樹脂中、(a4)のアダマンタンラクトン類モノマー単位としては、上記一般式(I)で表される繰り返し単位が好ましい。

【0049】一般式(I)において、Aのアルキレン基としては、下記式で表される基を挙げることができる。



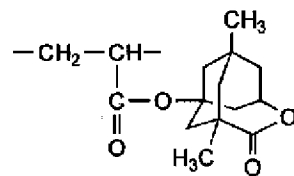
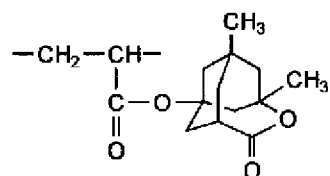
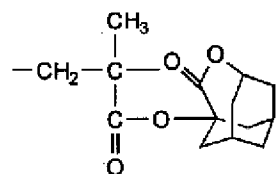
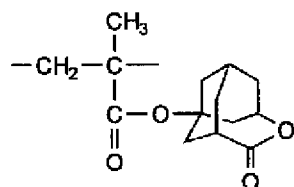
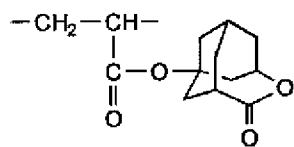
上記式中、 R_{nf} 、 R_{ng} は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エト

キシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1~4のものを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、ヨウ素原子等を挙げることができる。 r は1~10の整数である。

【0050】一般式(I)において、Aのシクロアルキレン基としては、炭素数3から10個のものが挙げられ、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロオクチレン基等を挙げることができる。

【0051】Zを含む有橋式脂環式環は、置換基を有していてもよい。置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~4)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数1~5)、アシル基(例えば、ホルミル基、ベンゾイル基)、アシロキシ基(例えば、プロピルカルボニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基)、アルキル基(好ましくは炭素数1~4)、カ

ルボキシル基、水酸基、アルキルスルホニルスルファモイル基（ $-\text{CONHSO}_2\text{CH}_3$ 等）が挙げられる。尚、置換基としてのアルキル基は、更に水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～4）等で置換されていてもよい。一般式（I）において、Aに結合しているエステル基の酸素原子は、Zを含む有橋式脂環式

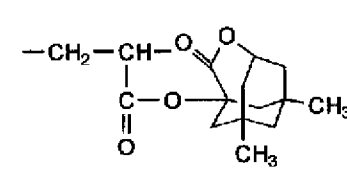
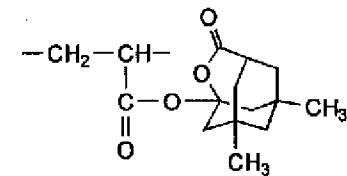
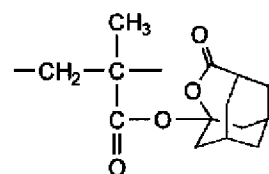
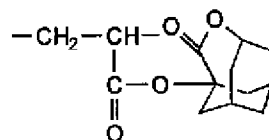
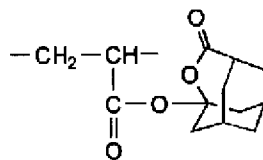


【0053】

環構造を構成する炭素原子のいずれの位置で結合してもよい。以下に、一般式（I）で表される繰り返し単位の具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

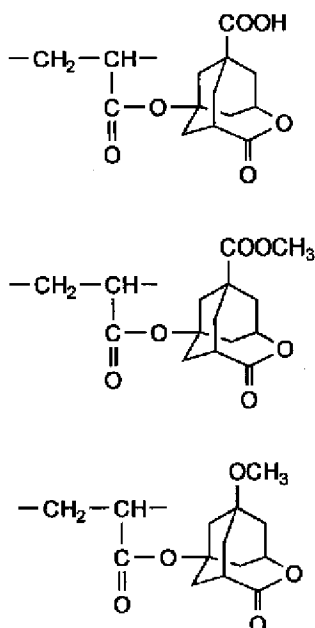
【0052】

【化23】

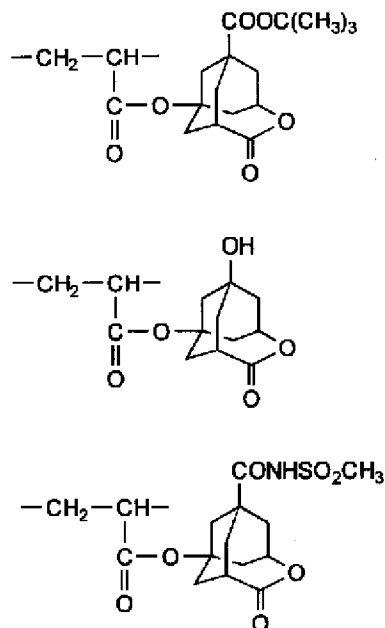


【化24】

33



34



【0054】本発明の(A)酸分解性樹脂としては、上記(a1)ブチロラクトン類、(a2)ノルボルナンラクトン類、(a3)シクロヘキサンラクトン類、及び(a4)アダマンタンラクトン類から選ばれる少なくとも1種のモノマー単位を有し、酸的作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増加する樹脂の少なくとも2種の混合物(ブレンド)であれば、何れでもよいが、好ましい組み合わせとしては、(a1)を有する樹脂と(a2)を有する樹脂とのブレンド、(a1)を有する樹脂と(a4)を有する樹脂とのブレンド、(a2)を有する樹脂と(a3)を有する樹脂とのブレンド、(a2)を有する樹脂と(a4)を有する樹脂とのブレンド、及び、(a3)を有する樹脂と(a4)を有する樹脂とのブレンドであり、さらに好ましくは、(a1)を有する樹脂と(a2)を有する樹脂とのブレンド、(a1)を有する樹脂と(a4)を有する樹脂とのブレンド、(a2)を有する樹脂と(a3)を有する樹脂とのブレンド、及び、(a3)を有する樹脂と(a4)を有する樹脂とのブレンドである。また、上記ラクトンモノマーのブレンドモル比率は、何れのラクトンの組み合わせに関しても、好ましくは10/90~90/10であり、より好ましくは20/80~80/20、特に好ましくは30/70~70/30である。

【0055】本発明の(A)酸分解性樹脂としては、上記ラクトンモノマー単位の他に、更に上記一般式(pI)~一般式(pVI)で示される脂環式炭化水素を含む

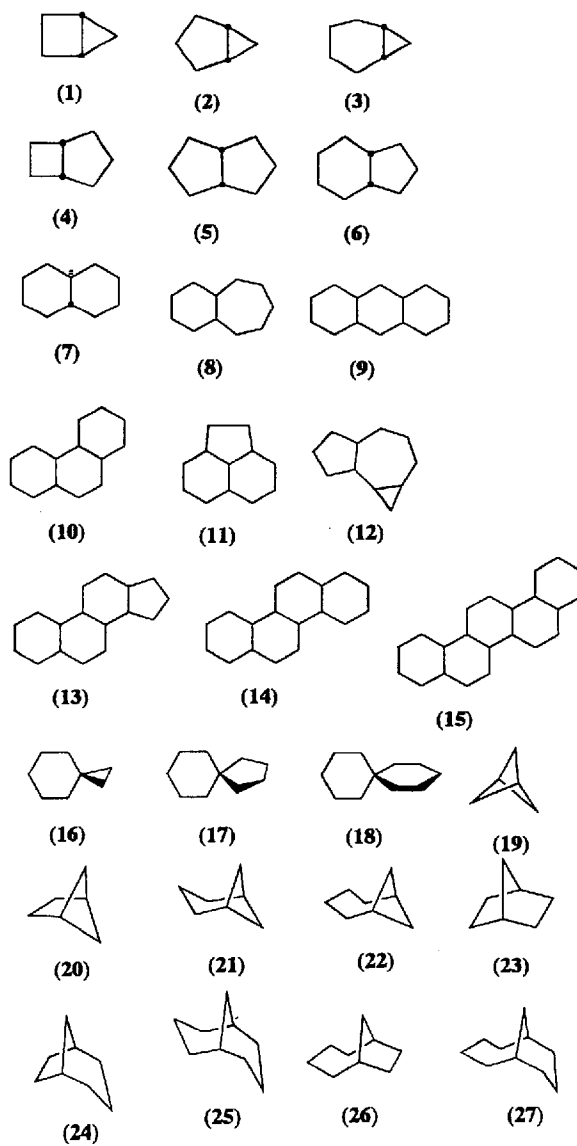
部分構造を有する繰り返し単位の群から選択される少なくとも1種を含有する樹脂であることが好ましい。

【0056】一般式(pI)~(pVI)において、R₁₂~R₂₅におけるアルキル基としては、置換もしくは非置換のいずれであってもよい、1~4個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。そのアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基等が挙げられる。また、上記アルキル基の更なる置換基としては、炭素数1~4個のアルコキシ基、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、アシル基、アシロキシ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等を挙げることができる。

【0057】R₁₁~R₂₅における脂環式炭化水素基あるいはZと炭素原子が形成する脂環式炭化水素基としては、単環式でも、多環式でもよい。具体的には、炭素数5以上のモノシクロ、ビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができる。その炭素数は6~30個が好ましく、特に炭素数7~25個が好ましい。これらの脂環式炭化水素基は置換基を有していてもよい。以下に、脂環式炭化水素基のうち、脂環式部分の構造例を示す。

【0058】

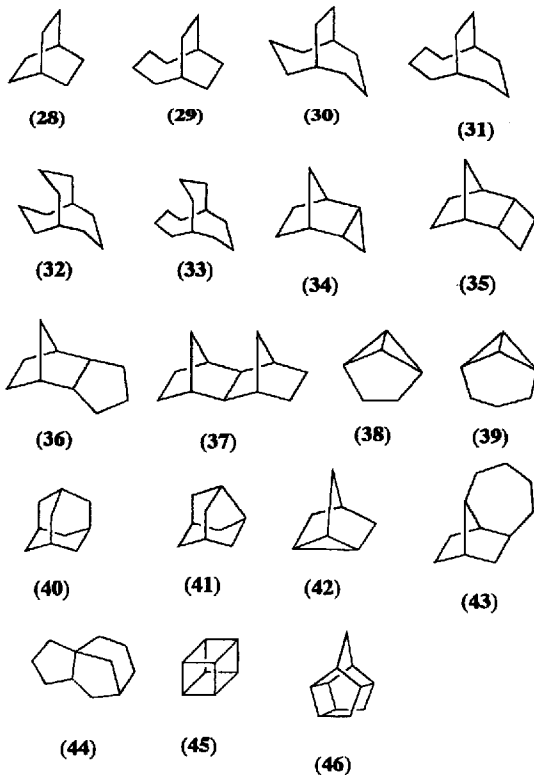
【化25】



【 0 0 5 9 】

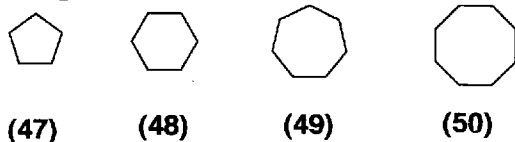
【 化 2 6 】

37



【0060】

【化27】



【0061】本発明においては、上記脂環式部分の好ましいものとしては、アダマンチル基、ノルアダマンチル基、デカリン残基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロデカニル基を挙げることができる。より好ましくは、アダマンチル基、デカリン残基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロデカニル基である。

【0062】これらの脂環式炭化水素基の置換基としては、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基が挙げられる。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基よりなる群から選択された置換基を表す。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。上記アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個

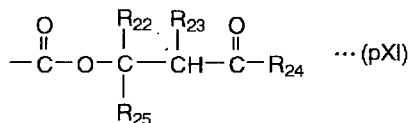
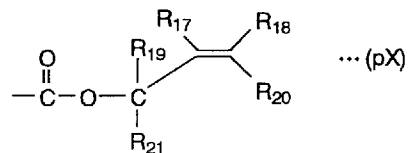
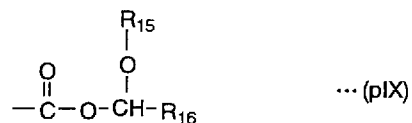
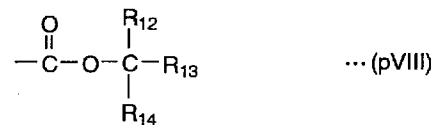
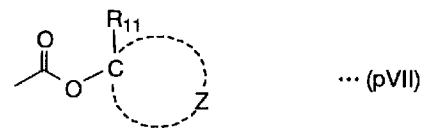
38

のものを挙げることができる。

【0063】上記樹脂における一般式 (pI) ~ (pVI) で示される構造は、アルカリ可溶性基の保護に使用することができる。アルカリ可溶性基としては、この技術分野において公知の種々の基が挙げられる。具体的には、カルボン酸基、スルホン酸基、フェノール基、チオール基などが挙げられ、好ましくはカルボン酸基、スルホン酸基である。上記樹脂における一般式 (pI) ~ (pVI) で示される構造で保護されたアルカリ可溶性基としては、好ましくは下記一般式 (pVII) ~ (pXI) で表される基が挙げられる。

【0064】

【化28】

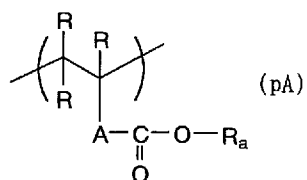


【0065】ここで、R₁₁ ~ R₂₅ ならびに Z は、それぞれ前記定義に同じである。上記樹脂において、一般式 (pI) ~ (pVI) で示される構造で保護されたアルカリ可溶性基を有する繰り返し単位としては、下記一般式 (pA) で示される繰り返し単位が好ましい。

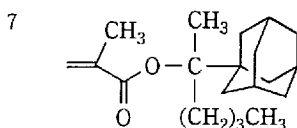
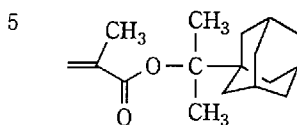
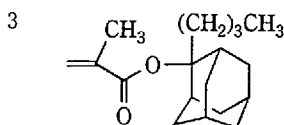
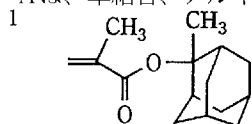
【0066】

【化29】

39



【0067】ここで、Rは、水素原子、ハロゲン原子又は1～4個の炭素原子を有する置換もしくは非置換の直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。複数のRは、各々同じでも異なってもよい。Aは、単結合、アルキレ



【0070】

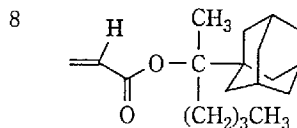
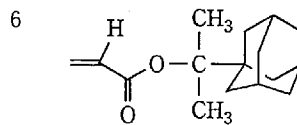
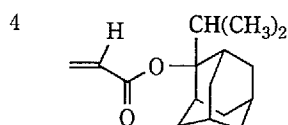
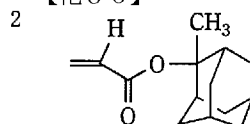
40

ン基、置換アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、又はウレア基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す。Raは、上記式 (p I) ～ (p VI) のいずれかの基を表す。

【0068】以下、一般式 (p A) で示される繰り返し単位に相当するモノマーの具体例を示す。

【0069】

【化30】



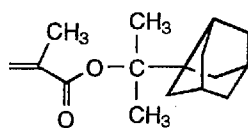
【化31】

40

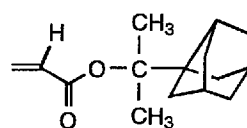
41

42

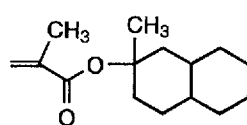
9



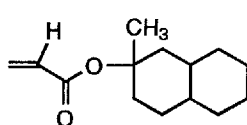
10



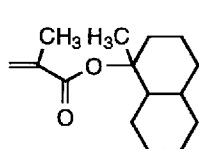
11



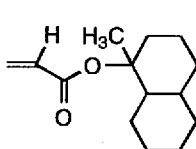
12



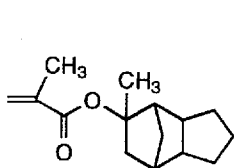
13



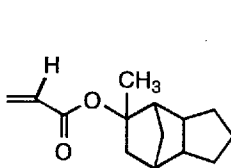
14



15

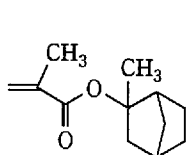


16



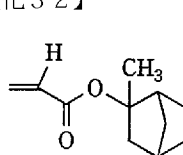
【0071】

17

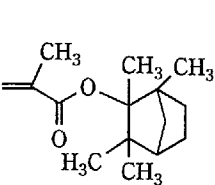


18

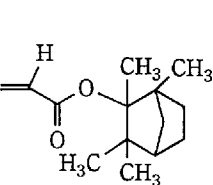
【化32】



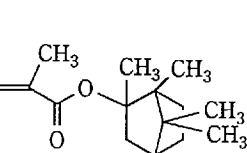
19



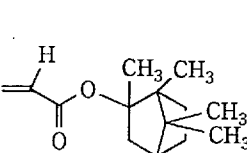
20



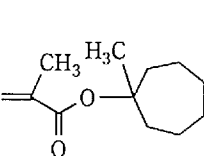
21



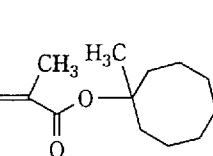
22



23



24



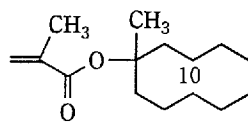
【0072】

【化33】

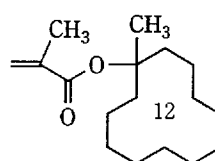
43

44

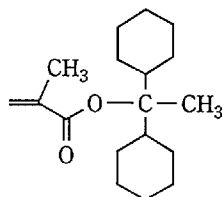
25



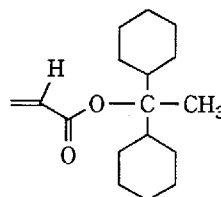
26



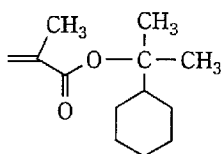
27



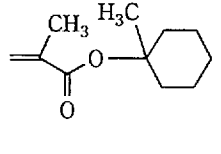
28



29

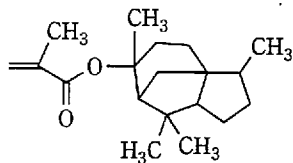


30

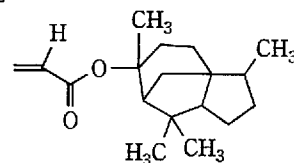


【0073】

31

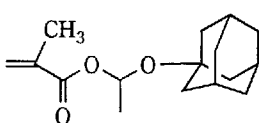


32

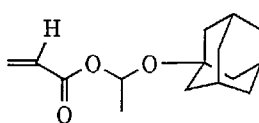


【化34】

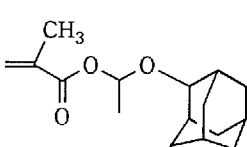
33



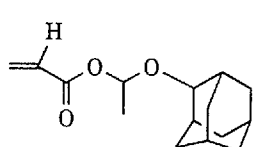
34



35



36



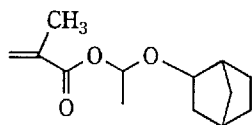
【0074】

【化35】

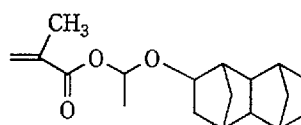
45

46

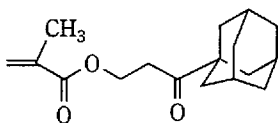
37



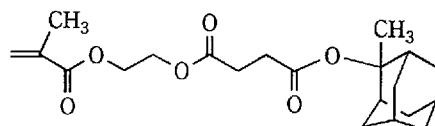
38



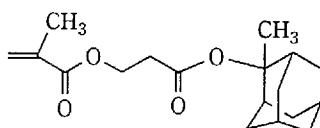
39



40



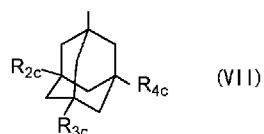
41



【0075】本発明の酸分解性樹脂は、更に、下記一般式 (VII) で表される基を有する繰り返し単位を含有してもよい。

【0076】

【化36】



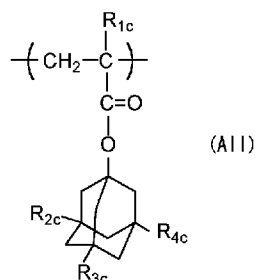
【0077】一般式 (VII) 中、 $R_{2c} \sim R_{4c}$ は、各々独立に水素原子又は水酸基を表す。ただし、 $R_{2c} \sim R_{4c}$ のうち少なくとも1つは水酸基を表す。

【0078】一般式 (VII) で表される基は、好ましくはジヒドロキシ体、モノヒドロキシ体であり、より好ましくはジヒドロキシ体である。

【0079】一般式 (VII) で表される基を有する繰り返し単位としては、下記一般式 (AII) で表される繰り返し単位等を挙げることができる。

【0080】

【化37】



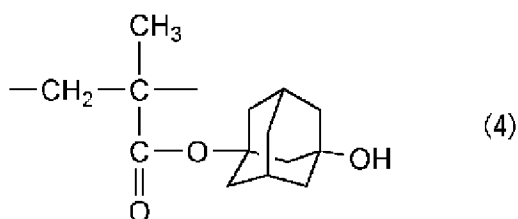
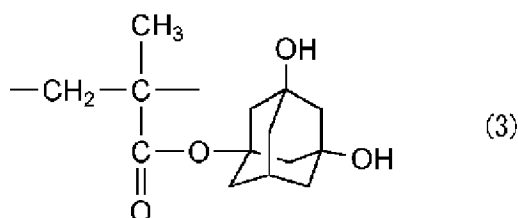
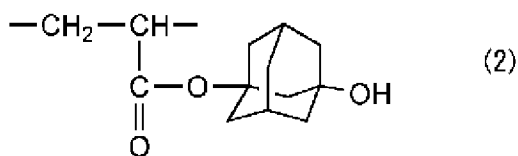
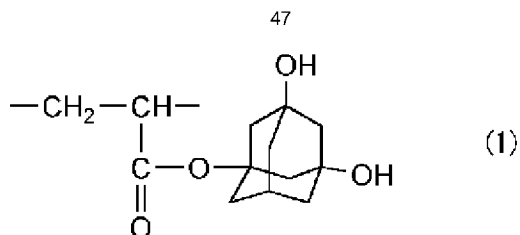
【0081】一般式 (AII) 中、 R_{1c} は、水素原子又はメチル基を表す。 $R_{2c} \sim R_{4c}$ は、各々独立に水素原子又は水酸基を表す。ただし、 $R_{2c} \sim R_{4c}$ のうち少なくとも1つは水酸基を表す。

【0082】以下に、一般式 (AII) で表される構造を有する繰り返し単位的具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

30 【0083】

【化38】

40



【0084】(A)成分である酸分解性樹脂は、上記の繰り返し単位以外に、ドライエッチング耐性や標準現象液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにレジストの一般的な必要な特性である解像力、耐熱性、感度等を調節する目的で様々な繰り返し単位を含有することができる。

【0085】このような繰り返し単位としては、下記の単量体に相当する繰り返し単位を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。これにより、酸分解性樹脂に要求される性能、特に、(1)塗布溶剤に対する溶解性、(2)製膜性(ガラス転移点)、(3)アルカリ現像性、(4)膜べり(親疎水性、アルカリ可溶性基選択)、(5)未露光部の基板への密着性、

(6)ドライエッチング耐性、等の微調整が可能となる。このような単量体として、例えばアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類等から選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物等を挙げることができる。

【0086】具体的には、以下の単量体を挙げることができる。

アクリル酸エステル類(好ましくはアルキル基の炭素数が1~10のアルキルアクリレート):アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル

酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-t-オクチル、クロルエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2,2-ジメチルヒドロキシプロピルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート等。

【0087】メタクリル酸エステル類(好ましくはアルキル基の炭素数が1~10のアルキルメタアクリレート):メチルメタアクリレート、エチルメタアクリレート、プロピルメタアクリレート、イソプロピルメタアクリレート、アミルメタアクリレート、ヘキシルメタアクリレート、シクロヘキシルメタアクリレート、ベンジルメタアクリレート、クロルベンジルメタアクリレート、オクチルメタアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタアクリレート、4-ヒドロキシブチルメタアクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタアクリレート、2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルメタアクリレート、トリメチロールプロパンモノメタアクリレート、ペンタエリスリトールモノメタアクリレート、フルフリルメタアクリレート、テトラヒドロフルフリルメタアクリレート等。

【0088】アクリルアミド類:アクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド(アルキル基としては炭素数1~10のもの、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、t-ブチル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ヒドロキシエチル基等がある)、N,N-ジアルキルアクリルアミド(アルキル基としては炭素数1~10のもの、例えばメチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、エチルヘキシル基、シクロヘキシル基等がある)、N-ヒドロキシエチル-N-メチルアクリルアミド、N-2-アセトアミドエチル-N-アセチルアクリルアミド等。

【0089】メタクリルアミド類:メタクリルアミド、N-アルキルメタクリルアミド(アルキル基としては炭素数1~10のもの、例えばメチル基、エチル基、t-ブチル基、エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル基、シクロヘキシル基等がある)、N,N-ジアルキルメタクリルアミド(アルキル基としてはエチル基、プロピル基、ブチル基等がある)、N-ヒドロキシエチル-N-メチルメタクリルアミド等。

【0090】アリル化合物:アリルエステル類(例えば酢酸アリル、カプロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリル等)、アリルオキシエタノール等。

【0091】ビニルエーテル類:アルキルビニルエーテル(例えばヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニル

エーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、1-メチル-2, 2-ジメチルプロピルビニルエーテル、2-エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテル等。

【0092】ビニルエステル類：ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルジクロルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラクテート、ビニル-β-フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシルカルボキシレート等。

【0093】イタコン酸ジアルキル類：イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチル等。フマル酸のジアルキルエステル類又はモノアルキルエステル類；ジブチルフマレート等。

【0094】その他クロトン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル等。

【0095】その他にも、上記種々の繰り返し単位に相当する単量体と共重合可能である付加重合性の不飽和化合物であれば、共重合されていてもよい。

【0096】酸分解性樹脂において、各繰り返し単位の含有モル比はレジストのドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにはレジストの一般的な必要性能である解像力、耐熱性、感度等を調節するために適宜設定される。

【0097】本発明の酸分解性樹脂中、ブチロラクトン系モノマー単位、好ましくは一般式(I I)で表される基を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し単位中5~60モル%が好ましく、より好ましくは10~55モル%、更に好ましくは15~50モル%である。

【0098】本発明の酸分解性樹脂中、ノルボルナンラクトン系モノマー単位、好ましくは一般式(V-1)または(V-2)で表される基を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し単位中5~60モル%が好ましく、より好ましくは10~50モル%、更に好ましくは15~40モル%である。

【0099】本発明の酸分解性樹脂中、シクロヘキサンラクトン系モノマー単位、好ましくは一般式(V-3)または(V-4)で表される基を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し単位中5~60モル%が好ましく、より好ましくは10~55モル%、更に好ましくは15~50モル%である。

【0100】本発明の酸分解性樹脂中、アダマンタンラ

クトン系モノマー単位、好ましくは一般式(I)で表される基を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し単位中3~40モル%が好ましく、より好ましくは5~35モル%、更に好ましくは8~30モル%である。

【0101】また、酸分解性樹脂中、一般式(p I)~(p V I)で表される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し単位中25~70モル%が好ましく、より好ましくは30~65モル%、更に好ましくは35~60モル%である。

【0102】また、上記更なる共重合成分の単量体に基づく繰り返し単位の樹脂中の含有量も、所望のレジストの性能に応じて適宜設定することができるが、一般的に、上記ラクトン構造を有する繰り返し単位と上記一般式(p I)~(p V I)で表される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位の合計した総モル数に対して99モル%以下が好ましく、より好ましくは90モル%以下、さらに好ましくは80モル%以下である。

【0103】本発明に用いる酸分解性樹脂は、常法に従って(例えばラジカル重合)合成することができる。例えば、一般的合成方法としては、モノマー種を、一括であるいは反応途中で反応容器に仕込み、これを必要に応じ反応溶媒、例えばテトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類やメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、酢酸エチルのようなエステル溶媒、さらには後述のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのような本発明の組成物を溶解する溶媒に溶解させ均一とした後、窒素やアルゴンなど不活性ガス雰囲気下で必要に応じ加熱、市販のラジカル開始剤(アゾ系開始剤、パーオキサイドなど)を用いて重合を開始させる。所望により開始剤を追加、あるいは分割で添加し、反応終了後、溶剤に投入して粉体あるいは固形回収等の方法で所望のポリマーを回収する。反応の濃度は20重量%以上であり、好ましくは30重量%以上、さらに好ましくは40重量%以上である。反応温度は10℃~150℃であり、好ましくは30℃~120℃、さらに好ましくは50~100℃である。

【0104】本発明に係る樹脂の重量平均分子量は、GPC法によりポリスチレン換算値として、好ましくは1,000~200,000である。重量平均分子量が1,000未満では耐熱性やドライエッチング耐性の劣化が見られるため余り好ましくなく、200,000を越えると現像性が劣化したり、粘度が極めて高くなるため製膜性が劣化するなど余り好ましくない結果を生じる。

【0105】本発明のポジ型レジスト組成物において、本発明に係わる全ての樹脂の組成物全体中の配合量は、全レジスト固形分中40~99.99重量%が好ましく、より好ましくは50~99.97重量%である。

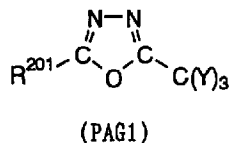
【0106】〔2〕(B) 活性光線又は放射線の照射に

より酸を発生する化合物（光酸発生剤）

本発明で用いられる光酸発生剤は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物である。

【0107】本発明で使用される光酸発生剤としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光（400～200nmの紫外線、遠紫外線、特に好ましくは、g線、h線、i線、KrFエキシマレーザー光）、ArFエキシマレーザー光、電子線、X線、分子線又はイオンビームにより酸を発生する化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0108】また、その他の本発明に用いられる光酸発生剤としては、たとえばジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等のオニウム塩、有機ハロゲン化合物、有機金属／有機ハロゲン化物、o-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、イミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を



【0112】式中、R²⁰¹ は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、R²⁰² は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、-C(Y)₃をしめす。Yは塩素原子又は臭素原子を示す。具体的に

発生する化合物、ジスルホン化合物、ジアゾケトスルホン、ジアゾジスルホン化合物等を挙げることができる。また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物を用いることができる。

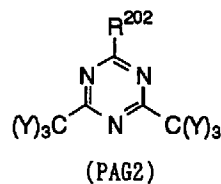
【0109】さらにV.N.R.Pillai, Synthesis, (1), 1(1980)、A.Abad et al, Tetrahedron Lett., (47) 4555(1971)、D.H.R.Barton et al, J.Chem.Soc., (C), 329(1970)、米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0110】上記活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に併用される他の光酸発生剤について以下に説明する。

(1) トリハロメチル基が置換した下記一般式（PAG1）で表されるオキサゾール誘導体又は一般式（PAG2）で表されるS-トリアジン誘導体。

【0111】

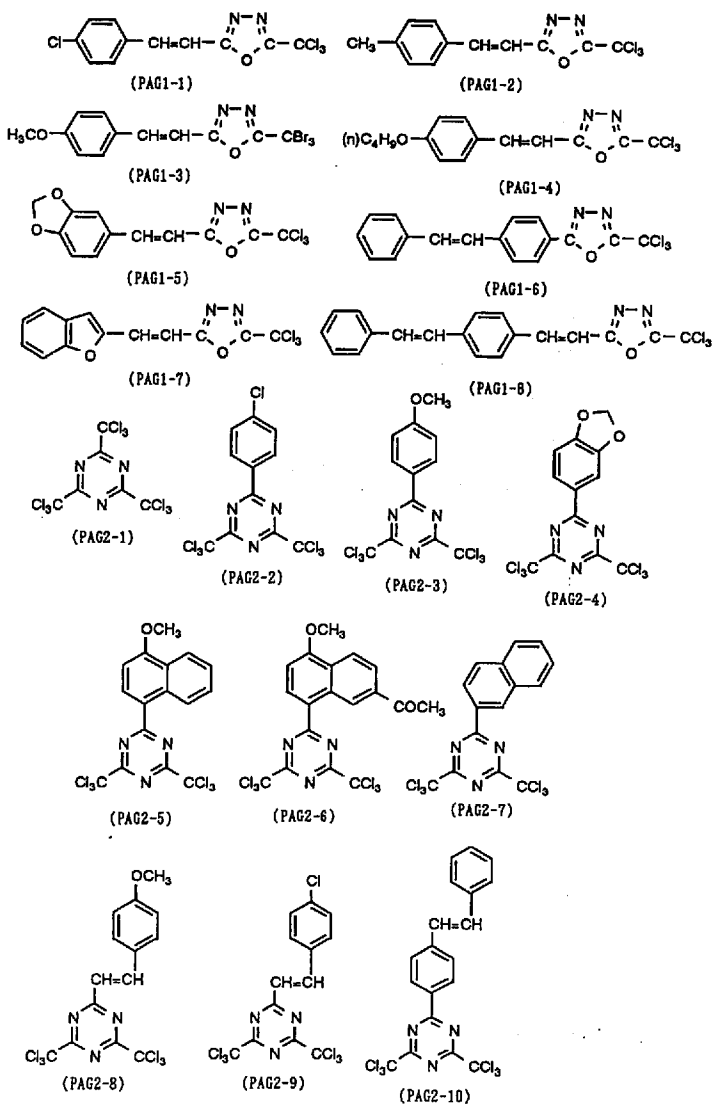
【化39】



は以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0113】

【化40】

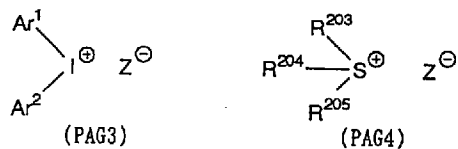


30

【0114】(2) 下記の一般式(PAG3)で表されるヨードニウム塩、又は一般式(PAG4)で表されるスルホニウム塩。

【0115】

【化41】



【0116】ここで式 Ar^1 、 Ar^2 は、各々独立に、置換もしくは未置換のアリール基を示す。 R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} は、各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。

【0117】 Z^- は、対アニオンを示し、例えばB

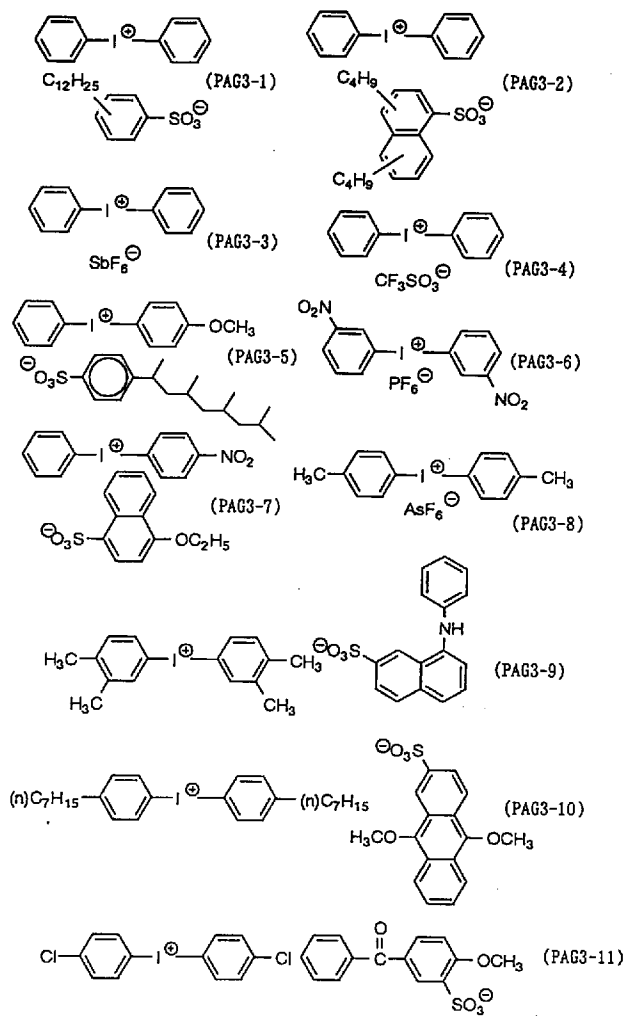
F_4^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 SiF_6^{2-} 、 ClO_4^- 、 $CF_3SO_3^-$ 等のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、ナフタレン-1-スルホン酸アニオン等の縮合多核芳香族スルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸アニオン、スルホン酸基含有染料等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0118】また R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} のうちの2つ及び Ar^1 、 Ar^2 はそれぞれの単結合又は置換基を介して結合してもよい。

【0119】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0120】

【化42】

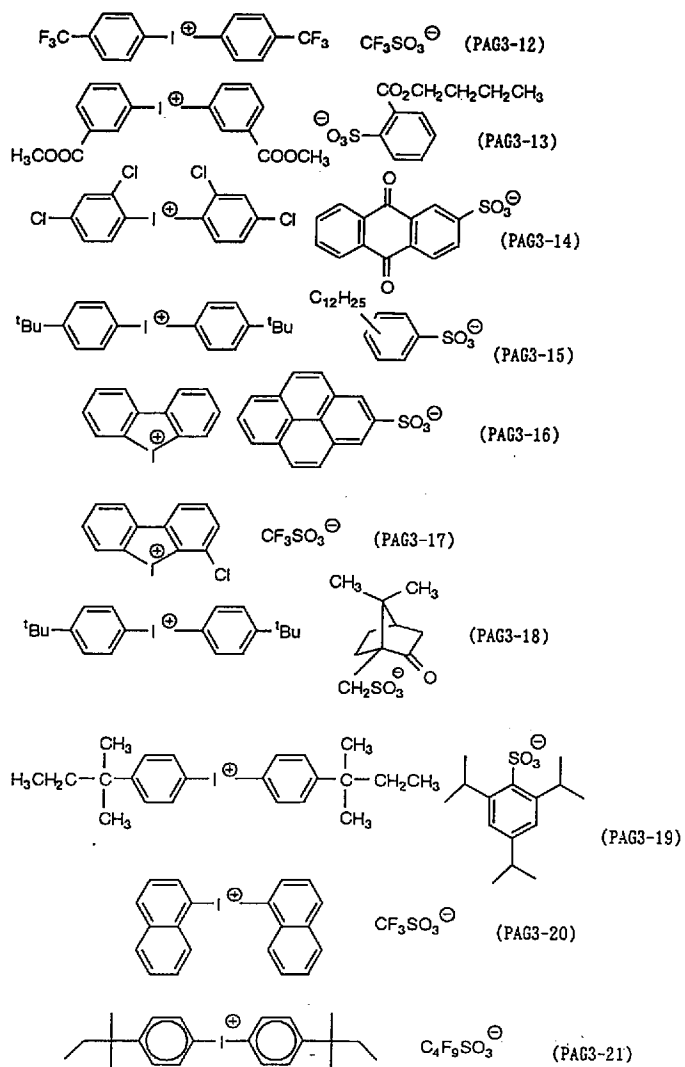


【0121】

【化43】

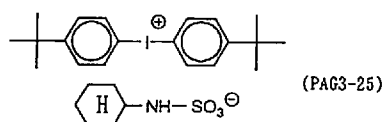
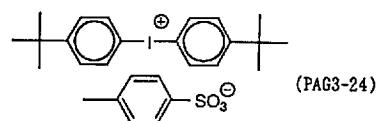
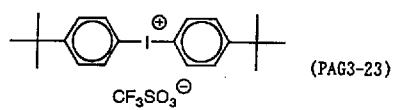
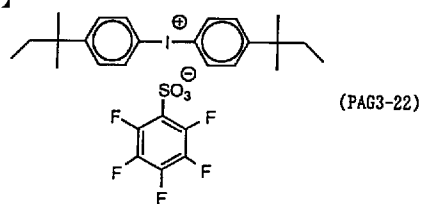
57

58



【0122】

【化44】



30

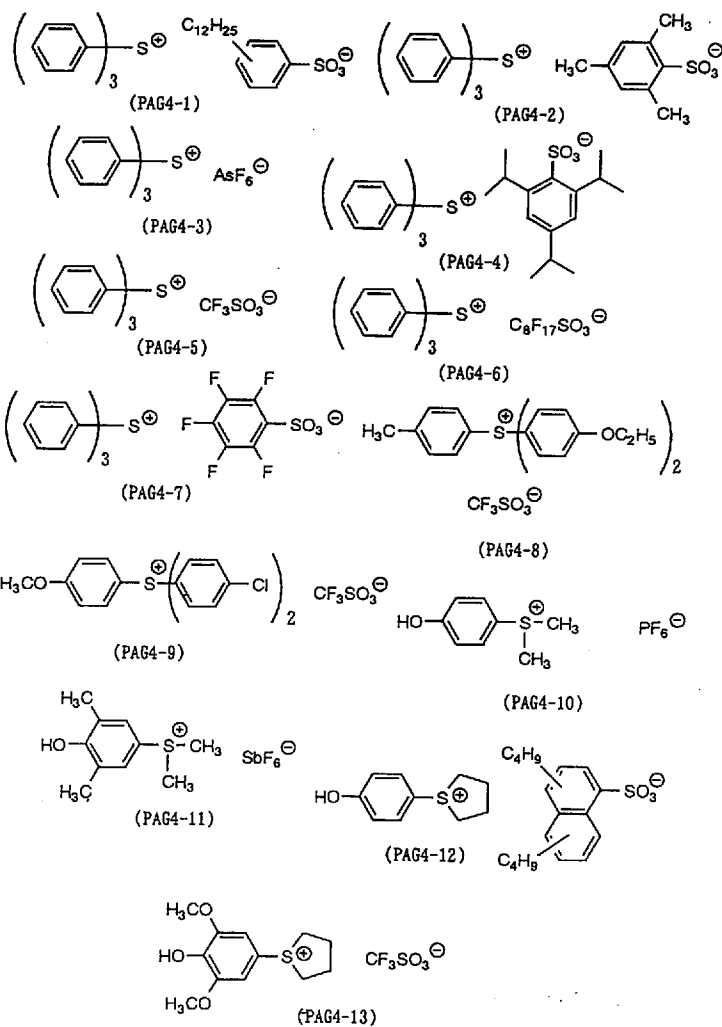
【0123】

【化45】

40

59

60



【0124】

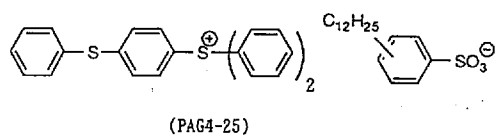
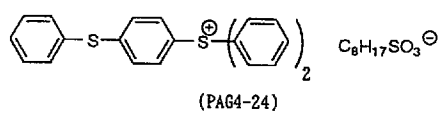
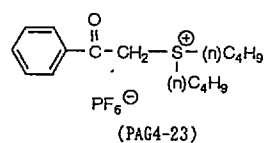
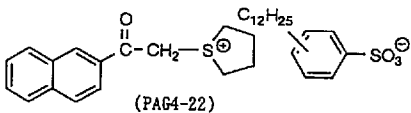
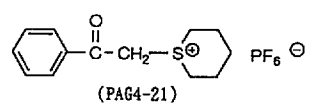
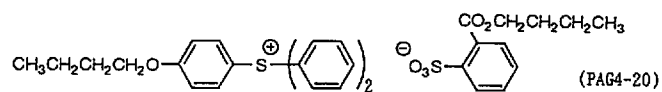
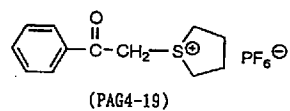
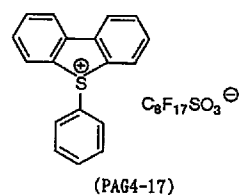
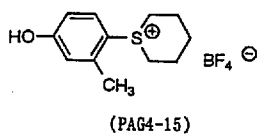
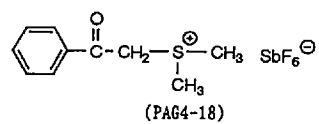
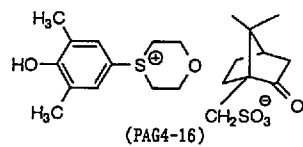
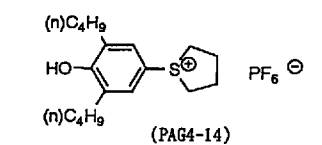
【化46】

30

40

50

61



62

【 0 1 2 5 】

【 化 4 7 】

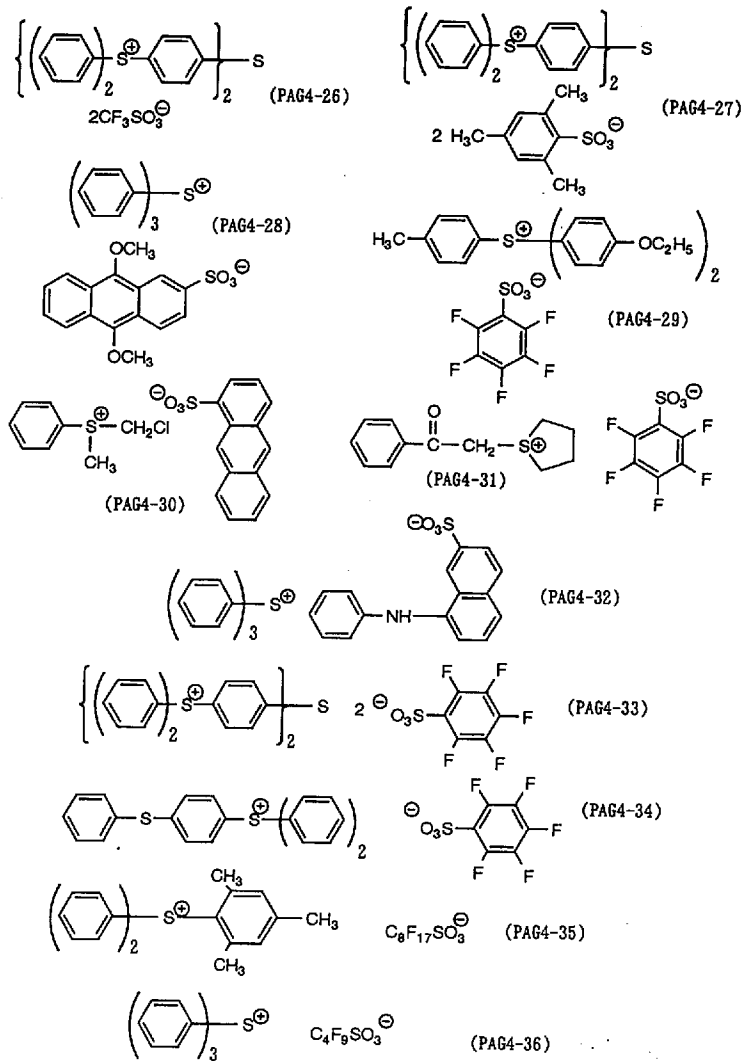
30

40

50

63

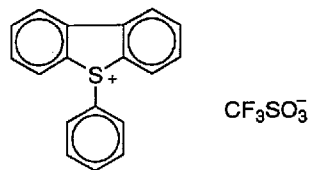
64



【0126】

【化48】

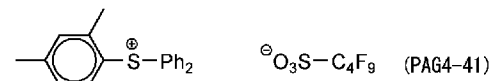
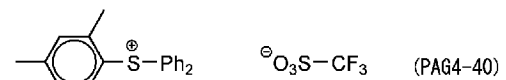
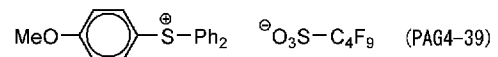
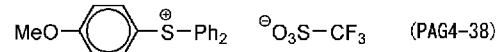
PAG4-37



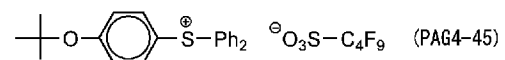
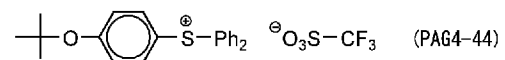
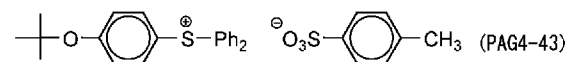
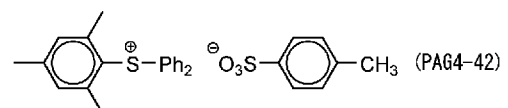
【0127】

【化49】

30



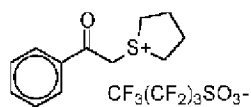
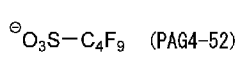
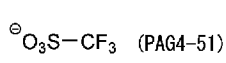
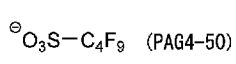
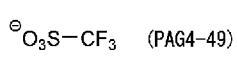
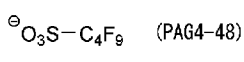
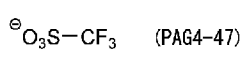
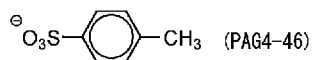
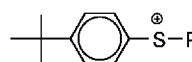
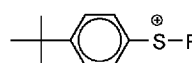
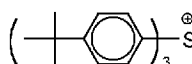
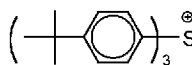
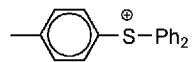
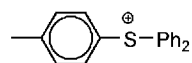
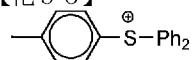
40



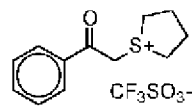
50

【0128】

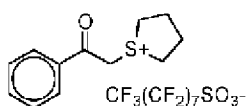
【化50】



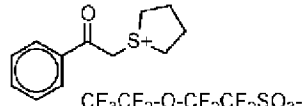
(PAG 4-53)



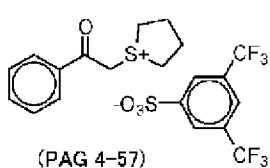
(PAG 4-54)



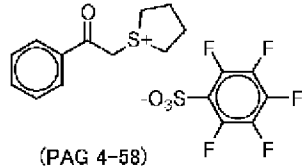
(PAG 4-55)



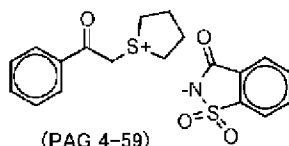
(PAG 4-56)



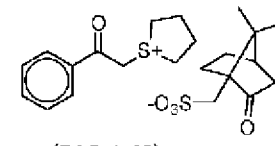
(PAG 4-57)



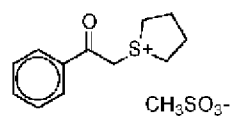
(PAG 4-58)



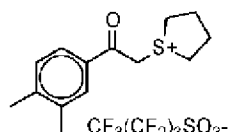
(PAG 4-59)



(PAG 4-60)



(PAG 4-61)

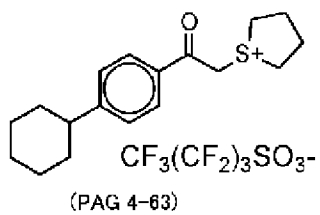


(PAG 4-62)

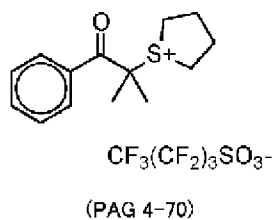
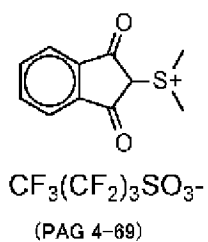
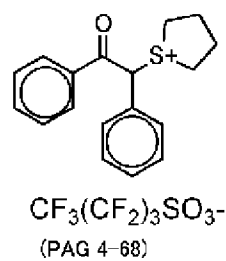
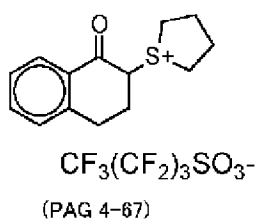
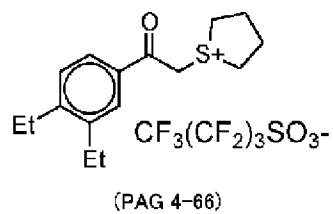
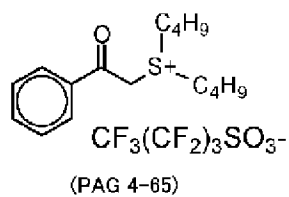
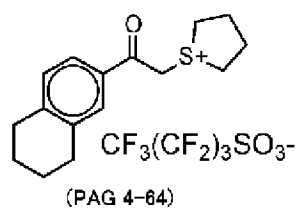
【0130】

【化52】

67



68



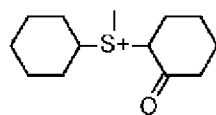
【 0 1 3 1 】

30 【 化 5 3 】

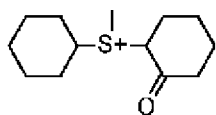
40

50

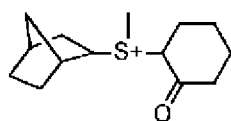
69



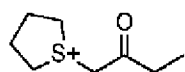
CF_3SO_3^-
(PAG 4-71)



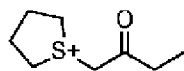
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$
(PAG 4-73)



$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$
(PAG 4-75)

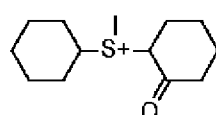


CF_3SO_3^-
(PAG 4-77)

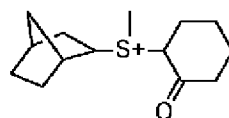


$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$
(PAG 4-79)

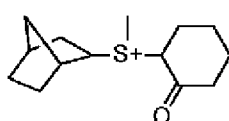
70



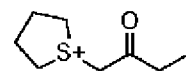
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$
(PAG 4-72)



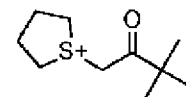
CF_3SO_3^-
(PAG 4-74)



$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$
(PAG 4-76)



$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$
(PAG 4-78)

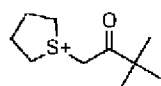


CF_3SO_3^-
(PAG 4-80)

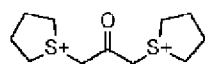
【 0 1 3 2 】

【 化 5 4 】

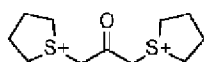
71



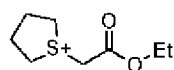
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$
(PAG 4-81)



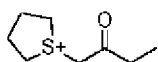
2 CF_3SO_3^-
(PAG 4-83)



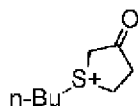
2 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$
(PAG 4-85)



$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$
(PAG 4-87)



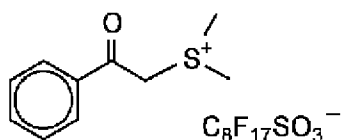
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{-O-CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3^-$
(PAG 4-89)



$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$
(PAG 4-91)

【0133】

【化55】

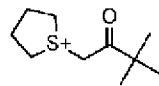


(PAG4-93)

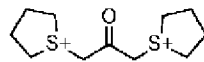
【0134】上記において、Phはフェニル基を表す。
一般式(PAG3)、(PAG4)で示される上記オニウム塩は公知であり、例えば、米国特許第2,807,648号及び同4,247,473号、特開昭53-101,331号等に記載の方法により合成することができる。

【0135】(3)下記一般式(PAG5)で表されるジスルホン誘導体又は一般式(PAG6)で表されるイ

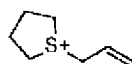
72



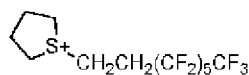
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$
(PAG 4-82)



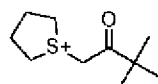
2 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$
(PAG 4-84)



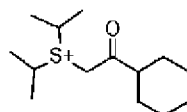
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$
(PAG 4-86)



$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$
(PAG 4-88)



$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{-O-CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3^-$
(PAG 4-90)



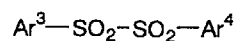
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$
(PAG 4-92)

ミノスルホネート誘導体。

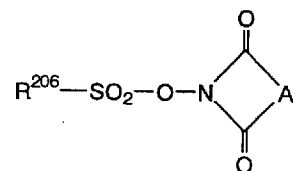
【0136】

【化56】

40



(PAG5)



(PAG6)

【0137】式中、 Ar^3 、 Ar^4 は、各々独立に、置換もしくは未置換のアリール基を示す。 R^{206} は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。

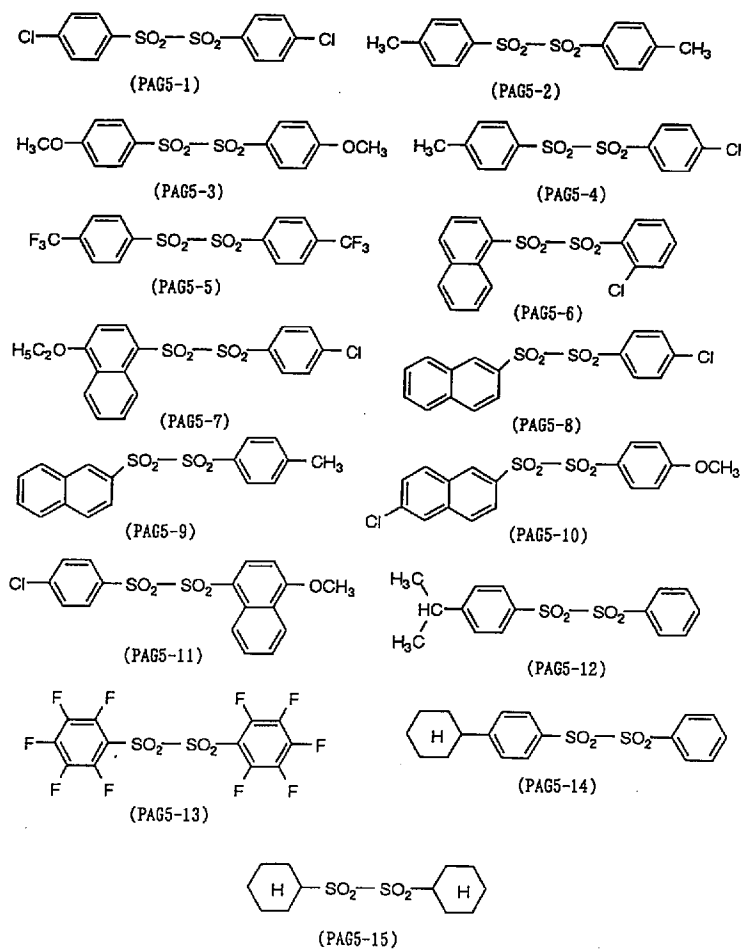
【0138】具体例としては以下に示す化合物が挙げら

50

れるが、これらに限定されるものではない。

【0139】

【化57】

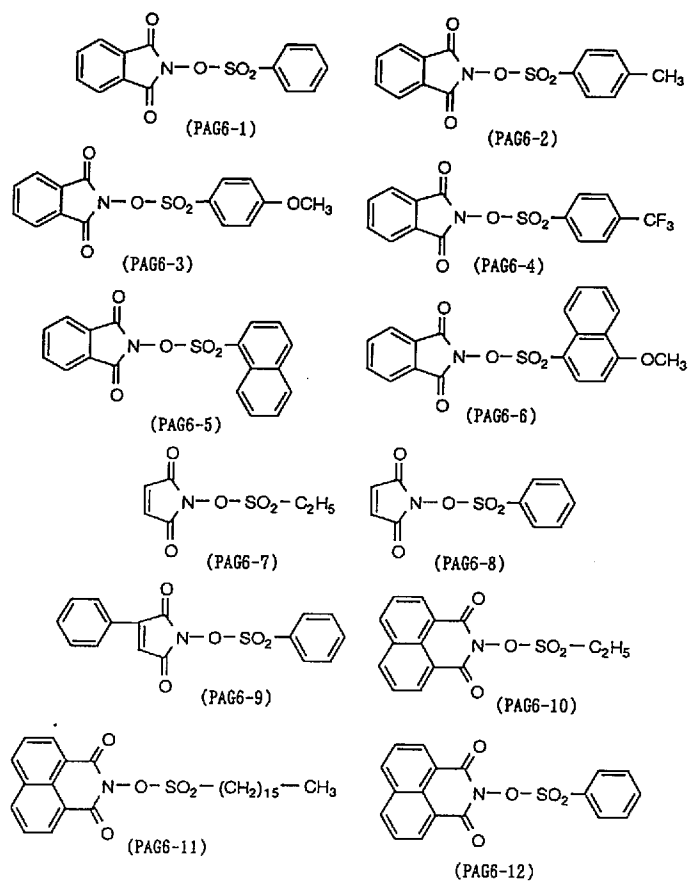


【0140】

【化58】

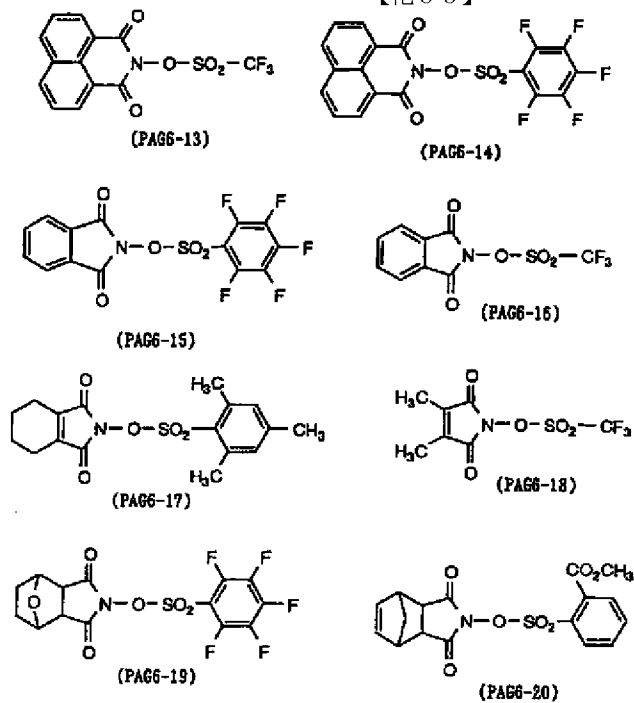
75

76



【0141】

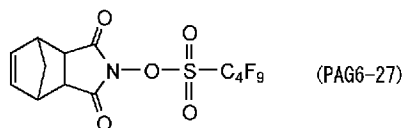
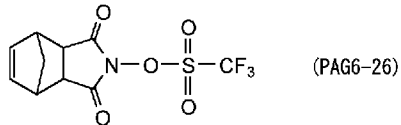
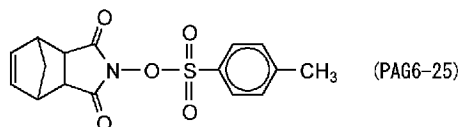
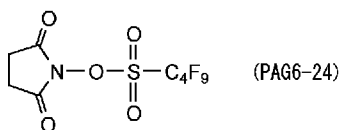
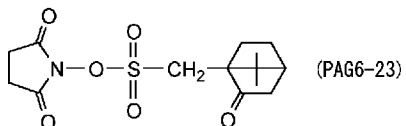
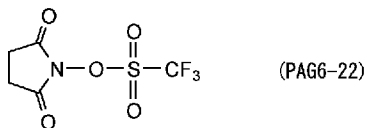
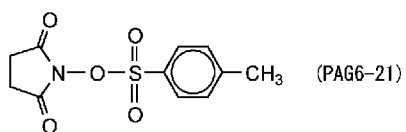
【化59】



【0142】

【化60】

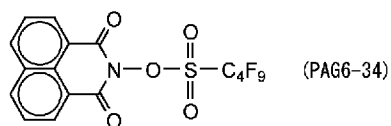
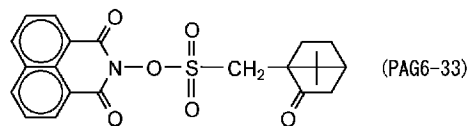
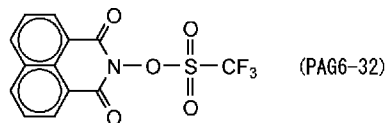
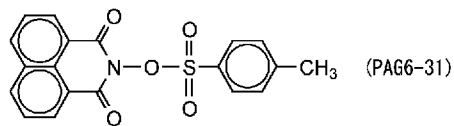
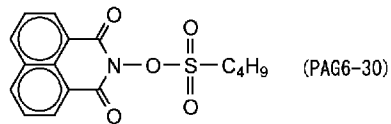
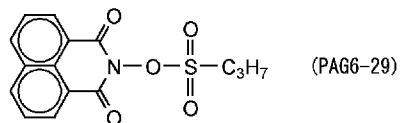
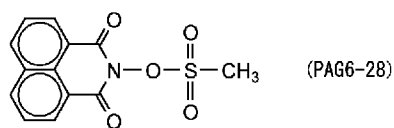
77



【0143】

【化61】

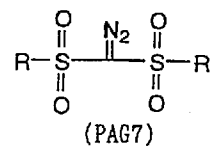
78



【0144】(4) 下記一般式 (PAG7) で表される
ジアゾジスルホン誘導体。

【0145】

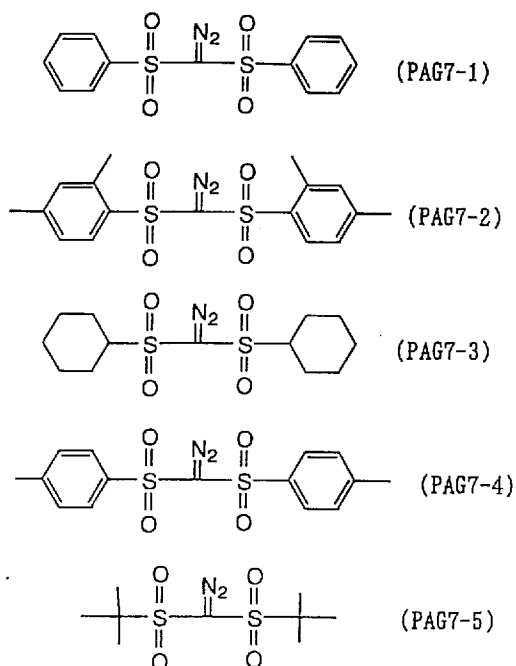
【化62】



【0146】ここでRは、直鎖、分岐又は環状アルキル基、あるいは置換していてもよいアリール基を表す。具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

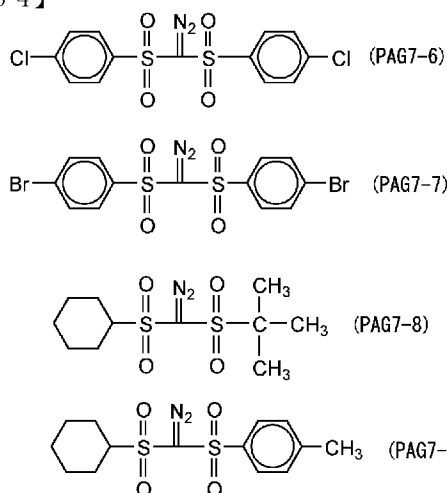
【0147】

【化63】



【0148】

【化64】



【0149】これらの光酸発生剤の添加量は、組成物中の固形分を基準として、通常0.01～30重量%の範囲で用いられ、好ましくは0.3～20重量%、更に好ましくは0.5～10重量%の範囲で使用される。光酸発生剤の添加量が、0.001重量%より少ないと感度が低くなる傾向になり、また添加量が30重量%より多いとレジストの光吸収が高くなりすぎ、プロファイルの悪化や、プロセス（特にベーク）マージンが狭くなる傾向がある。

【0150】〔3〕その他の添加剤

本発明のポジ型レジスト組成物には、必要に応じて更に酸分解性溶解阻止化合物、染料、可塑剤、界面活性剤、光増感剤、有機塩基性化合物、及び現像液に対する溶解性を促進させる化合物等を含有させることができる。

【0151】本発明のポジ型レジスト組成物には、好ましくは(C) フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤

を含有する。本発明のポジ型レジスト組成物には、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤及びフッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤のいずれか、あるいは2種以上を含有することが好ましい。本発明のポジ型レジスト組成物が上記酸分解性樹脂と上記界面活性剤とを含有することにより、パターン線の幅が一層細い時に特に有効であり、現像欠陥が一層改良される。これらの界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号、特開昭61-226746号、特開昭61-226745号、特開昭62-170950号、特開昭63-34540号、特開平7-230165号、特開平8-62834号、特開平9-54432号、特開平9-5988号、米国特許5405720号、同5360692号、同5529881号、同5296330号、同5436098号、同5576143号、同5294511号、同5824451号記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)等フッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

【0152】界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分を基準として、通常0.001重量%～2重量%、好ましくは0.01重量%～1重量%である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

【0153】上記の他に使用することのできる界面活性剤としては、具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアールエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤等を挙げることができる。これらの他の界面活性剤の配合量

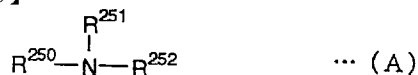
は、本発明の組成物中の固形分100重量部当たり、通常、2重量部以下、好ましくは1重量部以下である。

【0154】本発明で用いることのできる好ましい

(D)有機塩基性化合物は、フェノールよりも塩基性の強い化合物である。中でも含窒素塩基性化合物が好ましい。

【0155】

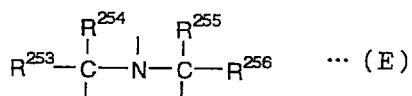
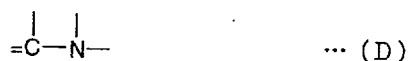
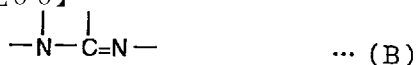
【化65】



【0156】ここで、 R^{250} 、 R^{251} 及び R^{252} は、各々独立に、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアミノアルキル基、炭素数1～6のヒドロキシアルキル基又は炭素数6～20の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここで R^{251} と R^{252} は互いに結合して環を形成してもよい。

【0157】

【化66】



【0158】(式中、 R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} 及び R^{256} は、各々独立に、炭素数1～6のアルキル基を示す)

更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダーゾル、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリール

アミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

【0159】含窒素塩基性化合物の好ましい具体例として、グアニジン、1, 1-ジメチルグアニジン、1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2, 4-ジアミノピリミジン、4, 6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリン、1, 5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エン、1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカー7-エン、1, 4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、N-ヒドロキシエチルモルホリン、N-ベンジルモルホリン、シクロヘキシルモルホリノエチルチオウレア(CHMETU)等の3級モルホリン誘導体、特開平11-52575号公報に記載のヒンダードアミン類(例えば該公報[0005]に記載のもの)等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0160】特に好ましい具体例は、1, 5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エン、1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカー7-エン、1, 4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、4-ジメチルアミノピリジン、ヘキサメチレンテトラミン、4, 4-ジメチルイミダゾリン、ピロール類、ピラゾール類、イミダゾール類、ピリダジン類、ピリミジン類、CHMETU等の3級モルホリン類、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバゲート等のヒンダードアミン類等を挙げることができる。中でも、1, 5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エン、1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカー7-エン、1, 4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、4-ジメチルアミノピリジン、ヘキサメチレンテトラミン、CHMETU、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチ

ルー4-ピペリジル)セバゲートが好ましい。

【0161】これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは2種以上組み合わせて用いられる。含窒素塩基性化合物の使用量は、感光性樹脂組成物の全組成物の固形分に対し、通常、0.001~10重量%、好ましくは0.01~5重量%である。0.001重量%未満では上記含窒素塩基性化合物の添加の効果が得られない。一方、10重量%を超えると感度の低下や非露光部の現像性が悪化する傾向がある。

【0162】本発明のポジ型レジスト組成物は、上記各成分を溶解する溶剤に溶かして支持体上に塗布する。ここで使用する溶剤としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)、トルエン、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、ビルビン酸プロピル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶剤を単独あるいは混合して使用する。

【0163】上記の中でも、好ましい溶剤としてはプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフランを挙げることができる。

【0164】本発明のこのようなポジ型レジスト組成物は基板上に塗布され、薄膜を形成する。この塗膜の膜厚は0.2~1.2 μ mが好ましい。本発明において使用することができる無機基板とは、通常のBareSi基板、SO₂G基板、あるいは次に記載の無機の反射防止膜を有する基板等を挙げることができる。また、本発明においては、必要により、市販の無機あるいは有機反射防止膜を使用することができる。

【0165】反射防止膜としては、チタン、二酸化チタン、窒化チタン、酸化クロム、カーボン、 α -シリコン等の無機膜型と、吸光剤とポリマー材料からなる有機膜型が用いることができる。前者は膜形成に真空蒸着装置、CVD装置、スパッタリング装置等の設備を必要とする。有機反射防止膜としては、例えば特公平7-69

611号記載のジフェニルアミン誘導体とホルムアルデヒド変性メラミン樹脂との縮合体、アルカリ可溶性樹脂、吸光剤からなるものや、米国特許5294680号記載の無水マレイン酸共重合体とジアミン型吸光剤の反応物、特開平6-118631号記載の樹脂バインダーとメチロールメラミン系熱架橋剤を含有するもの、特開平6-118656号記載のカルボン酸基とエポキシ基と吸光基を同一分子内に有するアクリル樹脂型反射防止膜、特開平8-87115号記載のメチロールメラミンとベンゾフェノン系吸光剤からなるもの、特開平8-179509号記載のポリビニルアルコール樹脂に低分子吸光剤を添加したもの等が挙げられる。また、有機反射防止膜として、ビューワーサイエンス社製のDUV30シリーズや、DUV-40シリーズ、ARC25、シプレー社製のAC-2、AC-3、AR19、AR20等を使用することもできる。

【0166】上記レジスト液を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板(例:シリコン/二酸化シリコン被覆)上に(必要により上記反射防止膜を設けられた基板上に)、スピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布後、所定のマスクを通して露光し、バークを行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。ここで露光光としては、好ましくは150nm~250nmの波長の光である。具体的には、KrFエキシマレーザー(248nm)、ArFエキシマレーザー(193nm)、F₂エキシマレーザー(157nm)、X線、電子ビーム等が挙げられる。

【0167】現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

【0168】

【実施例】以下、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0169】合成例(1) ラクトン系モノマー共重合樹脂(1-1)の合成

本発明のラクトンモノマー、2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート、ヒドロキシアダマンタンメタクリレートを30/50/20の割合で仕込み、メチルエチ

ルケトンに溶解し、固形分濃度22%の溶液450gを調製した。この溶液に和光純薬製V-601を10mol%加え、これを窒素雰囲気下、6時間かけて65℃に加熱したメチルエチルケトン50gに滴下した。滴下終了後、反応液を4時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、蒸留水/ISOプロピルアルコール=3/1の混合溶媒5Lに晶析、析出した白色粉体を濾取した後、得られた粉体をメタノール1Lでリスラリーし目的物である樹脂(1-1)を回収した。NMRから求めたポリマー組成比は32/49/19であった。ま

表1

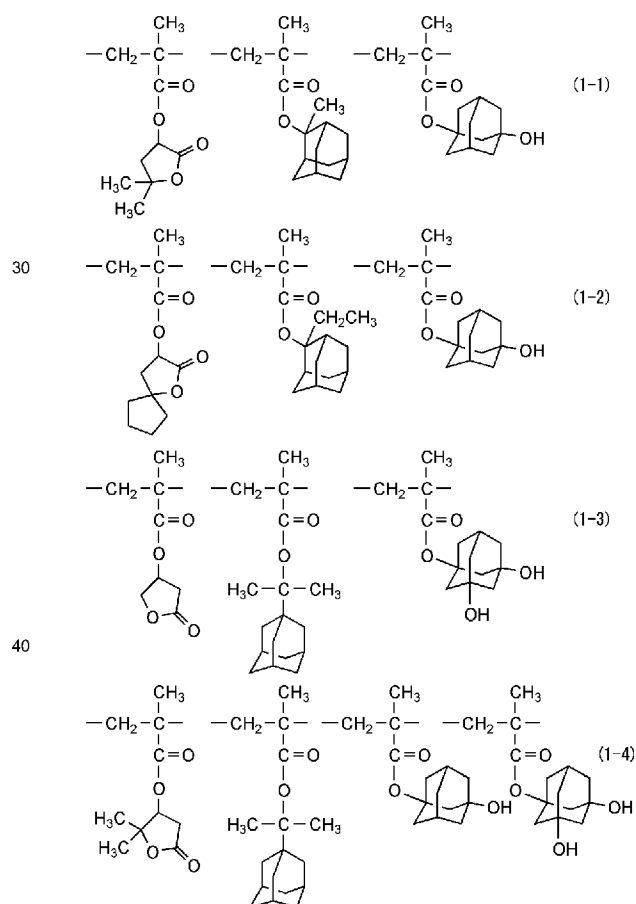
樹脂	ラクトン繰り 返し単位1 (mol%)	繰り返し 単位2 (mol%)	繰り返し 単位3 (mol%)	繰り返し 単位4 (mol%)	重量 平均分子量
1-2	36	35	29	-	9600
1-3	36	48	16	-	11100
1-4	20	46	20	14	11300
1-5	22	48	20	10	11900
1-6	30	48	22	-	10800
1-7	20	50	26	4	13100
1-8	20	52	28	-	10300
1-9	30	40	20	10	10700
1-10	14	48	30	8	12600

10

【0172】また、以下に上記樹脂(1-1)～(1-10)の構造を示す。

【0173】

【化67】

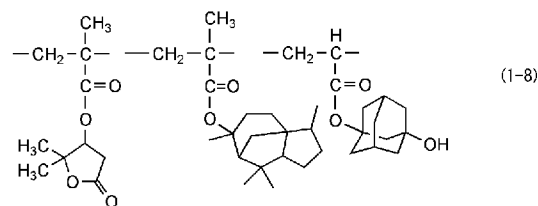
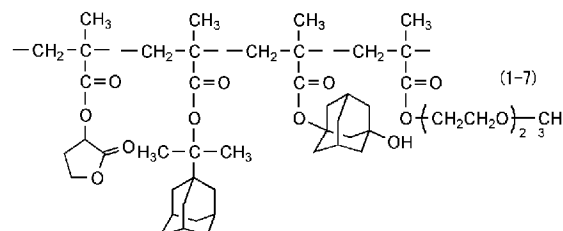
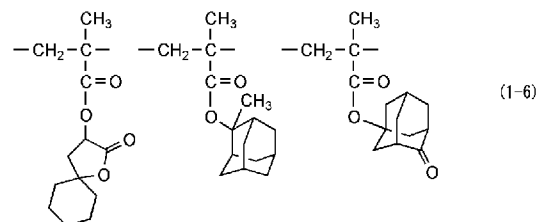
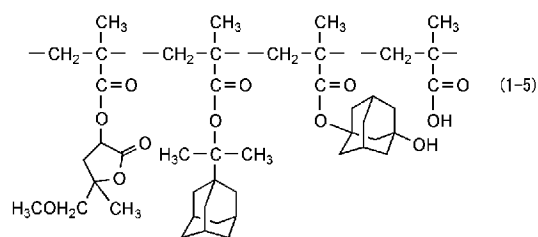


【0174】

【化68】

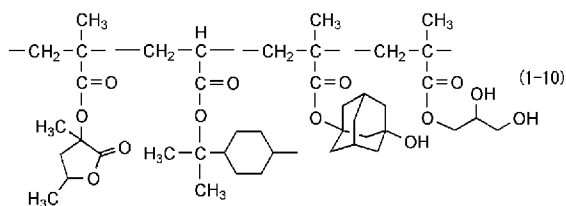
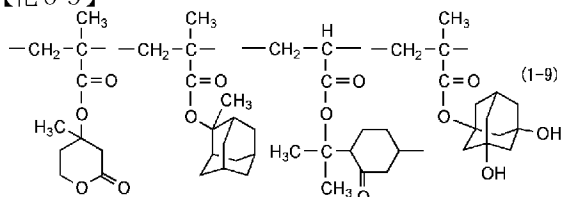
87

88



【0175】

【化69】



【0176】合成例（2） ノルボルナンラクトン系モノマー共重合樹脂（2-1）の合成

本発明のノルボルナンラクトンモノマー、2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート、ジヒドロキシアダマンタンメタクリレートを35/50/15の割合で仕込み、1,4-ジオキサンに溶解し、固形分濃度22%の溶液450gを調製した。この溶液に和光純薬製V-601を10mol%加え、これを窒素雰囲気下、6時間かけて65℃に加熱した1,4-ジオキサン50gに滴下した。滴下終了後、反応液を4時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、蒸留水/ISOプロピルアルコール=3/1の混合溶媒5Lに晶析、析出した白色粉体を濾取した後、得られた粉体をメタノール1Lでリスラリーし目的物である樹脂（2-1）を回収した。NMRから求めたポリマー組成比は36/48/16であった。また、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は11300であった。

【0177】上記合成例（2）と同様の操作で樹脂（2-2）～（2-10）を合成した。以下に上記樹脂（2-2）～（2-10）の組成比、分子量を示す。（繰り返し単位1、2、3、4は構造式の左からの順番である。）

【0178】

【表2】

40

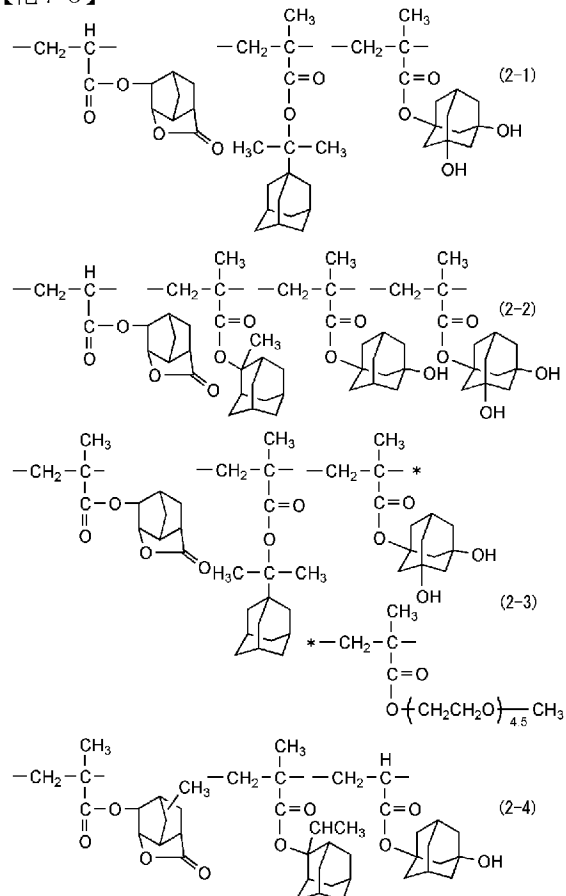
表 2

樹脂	ノルボルナン ラクトン繰り 返し単位 1 (mol%)	繰り返し 単位 2 (mol%)	繰り返し 単位 3 (mol%)	繰り返し 単位 4 (mol%)	重量 平均分子量
2-2	24	50	14	12	12600
2-3	37	45	15	3	13200
2-4	35	51	14	—	13300
2-5	31	49	12	8	12700
2-6	35	51	14	—	13800
2-7	30	42	16	12	13400
2-8	42	50	8	—	12300
2-9	34	48	12	6	13700
2-10	20	52	22	6	12900

【0179】また、以下に上記樹脂（2-1）～（2-10）の構造を示す。

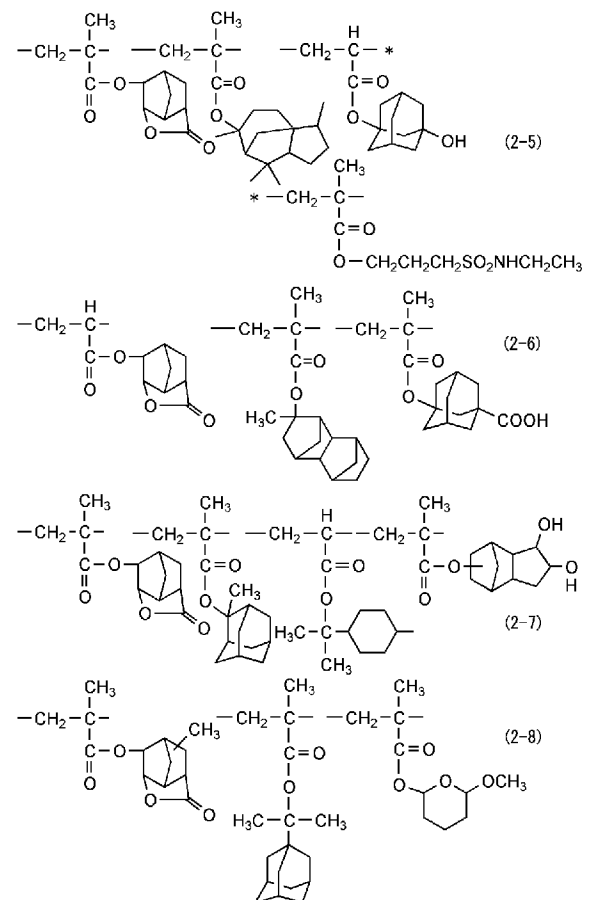
【0180】

【化70】



【0181】

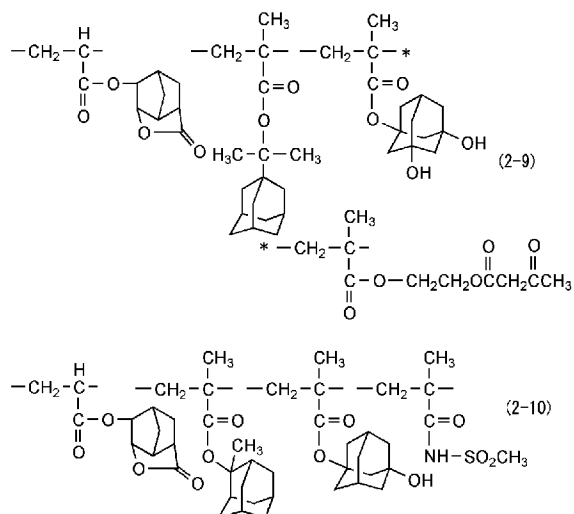
【化71】



【0182】

【化72】

91



【0183】合成例（3） シクロヘキサンラクトン系モノマー共重合樹脂（3-1）の合成

本発明のシクロヘキサンラクトンモノマー、2-アダマンチル-2-プロピルメタクリレート、ヒドロキシアダマンタンメタクリレート、メタクリル酸を25/50/15/10の割合で仕込み、N、N-ジメチルアセトア

表 3

樹脂	ラクトン繰り 返し単位 1 (mol%)	繰り返し 単位 2 (mol%)	繰り返し 単位 3 (mol%)	繰り返し 単位 4 (mol%)	重量 平均分子量
3-2	32	52	16	-	14100
3-3	34	48	18	-	14400
3-4	22	40	10	28	15300
3-5	38	38	10	14	14700
3-6	20	48	20	12	13900
3-7	35	40	7	18	13400
3-8	28	42	20	10	14900
3-9	25	53	12	10	15700
3-10	24	38	18	20	15900

【0186】また、以下に上記樹脂（3-1）～（3-10）の構造を示す。

【0187】

【化73】

92

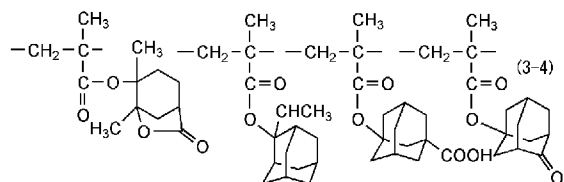
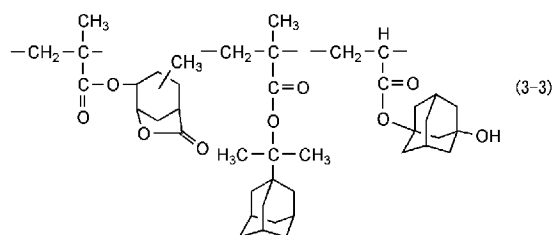
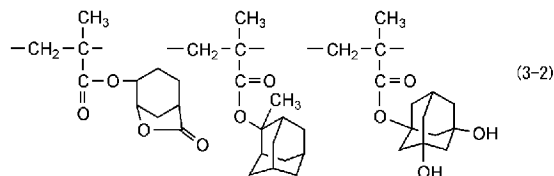
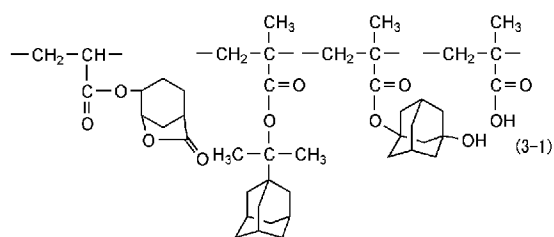
ミドに溶解し、固形分濃度22%の溶液450gを調製した。この溶液に和光純薬製V-601を10mol%加え、これを窒素雰囲気下、6時間かけて70℃に加熱したN、N-ジメチルアセトアミド50gに滴下した。滴下終了後、反応液を4時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、蒸留水/ISOプロピルアルコール=3/1の混合溶媒5Lに晶析、析出した白色粉体を濾取した後、得られた粉体をメタノール1Lでリンスし目的物である樹脂（3-1）を回収した。NMRから求めたポリマー組成比は25/49/16/10であった。また、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は13600であった。

【0184】上記合成例（3）と同様の操作で樹脂（3-2）～（3-10）を合成した。以下に上記樹脂（3-2）～（3-10）の組成比、分子量を示す。（繰り返し単位1、2、3、4は構造式の左からの順番である。）

【0185】

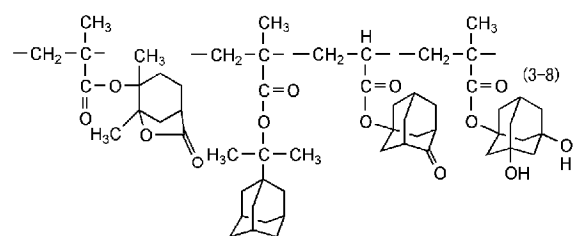
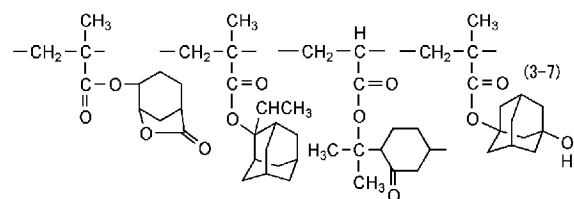
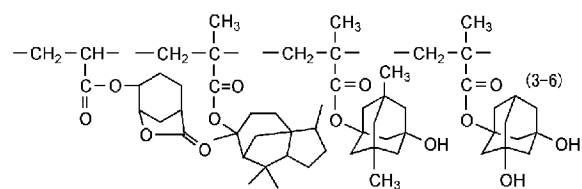
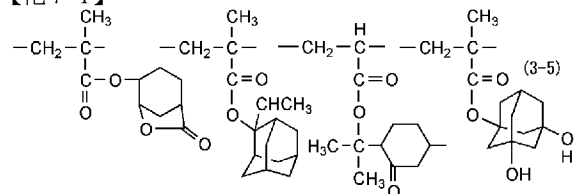
【表3】

93



【0188】

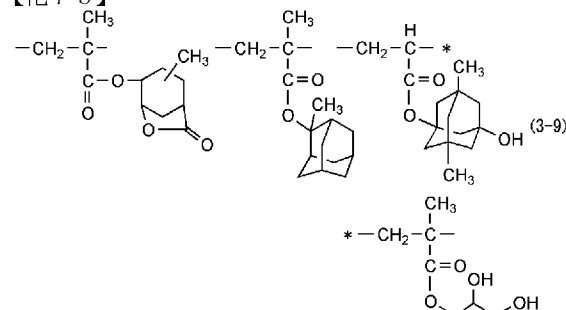
【化74】



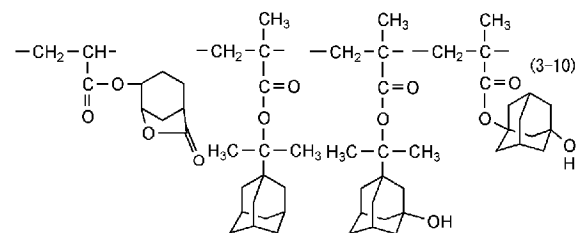
94

【0189】

【化75】



10



20

【0190】合成例（4） アダマンタンラクトン系モノマー共重合樹脂（4-1）の合成

本発明のアダマンタンラクトンモノマー、2-アダマンチル-2-プロピルメタクリレート、ヒドロキシアダマンタンメタクリレートを15/50/35の割合で仕込み、N、N-ジメチルアセトアミドに溶解し、固形分濃度22%の溶液450gを調製した。この溶液に和光純薬製V-60を5mol%、メルカプトプロピオン酸2-エチルヘキシルエステル3mol%加え、これを窒素雰囲気下、6時間かけて70℃に加熱したN、N-ジメチルアセトアミド50gに滴下した。滴下終了後、反応液を4時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、蒸留水/ISOプロピルアルコール=3/1の混合溶媒5Lに晶析、析出した白色粉体を濾取した後、得られた粉体をメタノール1L、更に蒸留水1Lでリスラリーし目的物である樹脂（4-1）を回収した。NMRから求めたポリマー組成比は14/50/36であった。また、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は10900であった。

30

40

【0191】上記合成例（4）と同様の操作で樹脂（4-2）～（4-7）を合成した。以下に上記樹脂（4-2）～（4-7）の組成比、分子量を示す。（繰返し単位1、2、3、4は構造式の左からの順番である。）

【0192】

【表4】

表 4

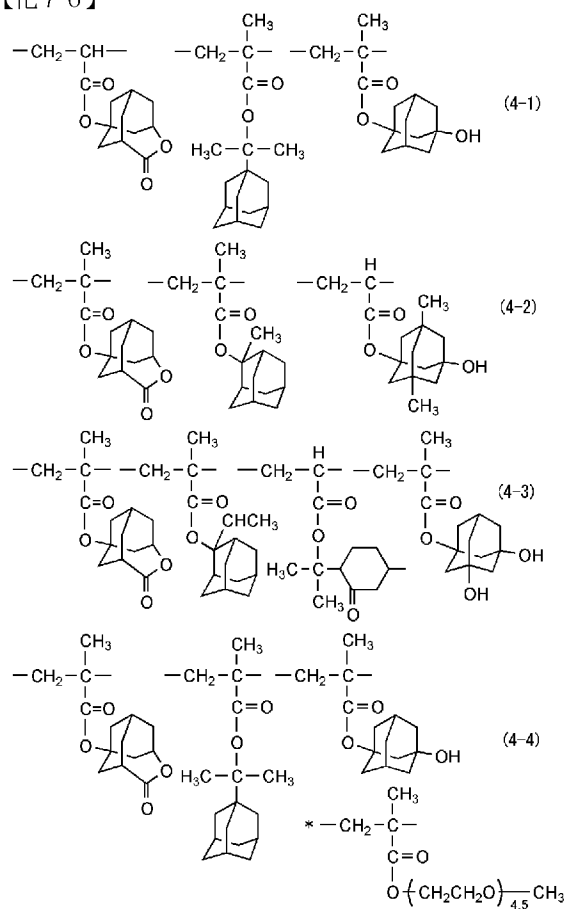
樹脂	ラクトン繰り 返し単位 1 (mol%)	繰り返し 単位 2 (mol%)	繰り返し 単位 3 (mol%)	繰り返し 単位 4 (mol%)	重量 平均分子量
4-2	12	54	34	—	14100
4-3	14	44	36	6	14400
4-4	12	50	32	6	15300
4-5	10	55	25	10	14700
4-6	11	54	35	—	13900
4-7	13	45	30	12	13400

10

【0193】また、以下に上記樹脂（4-1）～（4-7）の構造を示す。

【0194】

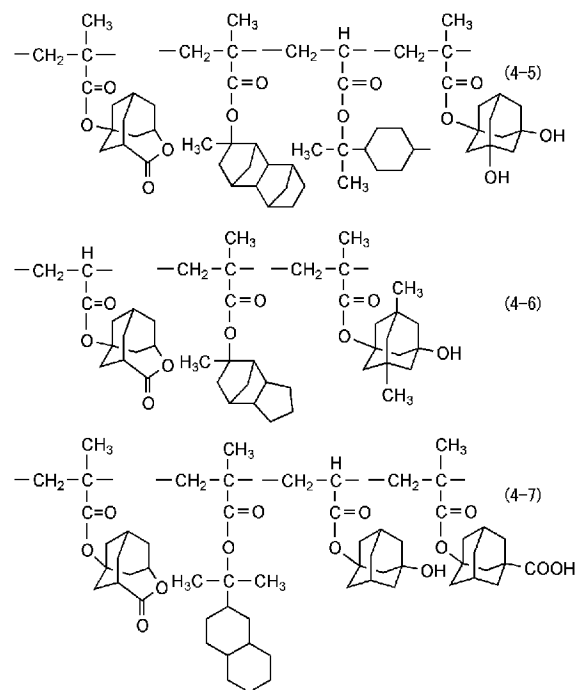
【化76】



【0195】

【化77】

20



30

【0196】実施例1～24及び比較例1～4

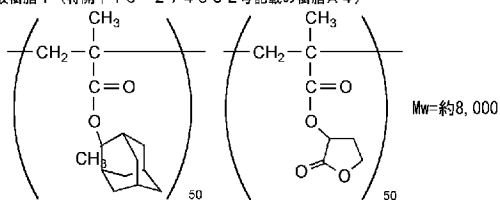
（ポジ型レジスト組成物組成物の調製と評価）上記合成例で合成した表1～4に示す樹脂ブレンド又は下記の比較樹脂1～4をそれぞれ2g、光酸発生剤、必要により有機塩基性化合物（アミン）4mg、必要により界面活性剤10mg、を表5に示すように配合し、それぞれ固形分14重量%の割合でPGMEA／乳酸エチルの80／20混合溶剤に溶解した後、0.1μmのマイクロフィルターで濾過し、実施例1～24と比較例1～4のポジ型レジスト組成物を調製した。

40

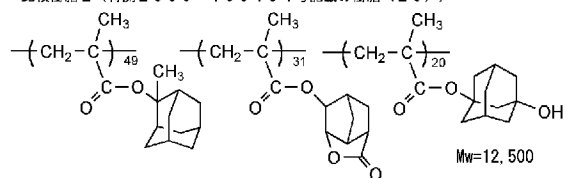
【0197】

【化78】

比較樹脂 1 (特開平 1 0 - 2 7 4 8 5 2 号記載の樹脂 A 4)



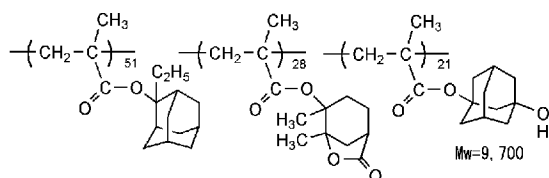
比較樹脂 2 (特開 2 0 0 0 - 1 0 9 1 5 4 号記載の樹脂 (20))



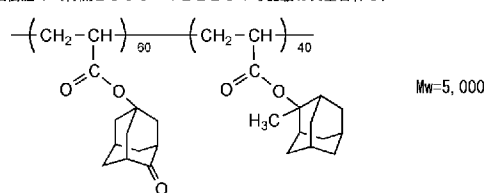
10

【化 7 9】

比較樹脂 3 (特開 2 0 0 0 - 1 0 9 1 5 4 号記載の樹脂 (28))



比較樹脂 4 (特開 2 0 0 0 - 1 2 2 2 9 4 号記載の共重合体 3)



20

30

40

表5

	樹脂 種類、混合比率 (2 g)	光酸発生剤 種類、添加量	塩基性 化合物 (4 mg)	界面 活性剤 (10 mg)
実施例 1	(1-1)/(2-1), 1/2	PAG4-5, 40 mg	1	W1
実施例 2	(1-2)/(2-2), 1/1	PAG4-39/PAG3-18, 36/3 mg	2	W2
実施例 3	(1-3)/(4-1), 1/1	PAG4-35/PAG4-65/PAG4-77, 25/30/10 mg	3	W3
実施例 4	(1-4)/(4-2), 4/1	PAG4-48, 41 mg	4	W5
実施例 5	(1-6)/(3-9), 3/1	PAG4-6, 44 mg	5	W4
実施例 6	(2-3)/(3-1), 1/1	PAG4-41/PAG4-60, 36/3 mg	6	W3
実施例 7	(2-8)/(3-2), 2/1	PAG4-48/PAG4-63, 20/18 mg	4	W2
実施例 8	(2-4)/(4-3), 1/1	PAG4-45, 43 mg	3	W1
実施例 9	(2-5)/(4-5), 1/1	PAG4-36, 40 mg	5	W5
実施例 10	(3-3)/(4-4), 1/2	PAG4-6/PAG4-77, 38/6 mg	3	W5
実施例 11	(3-4)/(4-6), 1/2	PAG4-45/PAG3-25, 38/2 mg	4	W5
実施例 12	(1-5)/(2-6), 3/1	PAG4-35, 42 mg	6	W1
実施例 13	(1-7)/(2-7), 4/1	PAG4-50, 43 mg	4	W2
実施例 14	(1-8)/(2-10), 1/2	PAG4-48/PAG4-24, 40/2 mg	4	W5
実施例 15	(1-9)/(4-7), 1/5	PAG4-39, 41 mg	4	W3
実施例 16	(1-10)/(4-1), 1/1	PAG4-50/PAG4-80, 35/10 mg	4	W5
実施例 17	(1-7)/(4-4), 3/2	PAG4-52/PAG4-56, 15/25 mg	4	W5
実施例 18	(2-9)/(3-5), 4/3	PAG4-17, 40 mg	5	W5
実施例 19	(2-1)/(3-6), 2/3	PAG4-48, 42 mg	6	W5
実施例 20	(2-3)/(3-7), 7/3	PAG4-48/PAG4-53, 20/20 mg	5	W5
実施例 21	(3-8)/(4-2), 3/7	PAG4-39, 40 mg	6	W5
実施例 22	(3-9)/(4-3), 1/1	PAG4-41, 41 mg	5	W5
実施例 23	(3-10)/(4-4), 1/2	PAG4-17/PAG4-67, 20/25 mg	5	W5
実施例 24	(1-9)/(3-7), 1/1	PAG4-52, 41 mg	5	W5
比較例 1	比較樹脂 1	PAG4-5, 40 mg	3	W5
比較例 2	比較樹脂 2	PAG4-5, 40 mg	1	W1
比較例 3	比較樹脂 3	PAG4-5, 40 mg	1	なし
比較例 4	比較樹脂 4	PAG4-5, 40 mg	なし	なし

【0199】界面活性剤としては、
W1：メガファックF176（大日本インキ（株）製）
（フッ素系）
W2：メガファックR08（大日本インキ（株）製）
（フッ素及びシリコン系）
W3：ポリシロキサンポリマーKP-341（信越化学工業（株）製）
W4：ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル
W5：トロイゾルS-366（トロイケミカル（株）製）
を表す。

【0200】アミンとしては、1は、1，5-ジアザビシクロ〔4，3，0〕-5-ノネン（DBN）を表し、
2は、ビス（1，2，2，6，6-ペンタメチル-4-ピペリジル）セバゲート
3は、トリn-オクチルアミン
4は、ヒドロキシアンチピリン
5は、アンチピリン

6は、2，6-ジイソプロピルアニリンを表す。

【0201】（評価試験）初めにBrewer Science社製DUV-30Jをスピンコーターを利用してシリコンウエハー上に160nm塗布、乾燥した後、その上に得られたポジ型レジスト組成物溶液をスピンコーターを利用して塗布し、130℃で90秒間乾燥し、約0.4μmのポジ型フォトレジスト膜を作成し、それにArFエキシマレーザー（193nm）で露光した。露光後の加熱処理を120℃で90秒間行い、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像、蒸留水でリンスし、レジストパターンプロファイルを得た。このようにして得られたシリコンウエハーのレジストパターンを走査型顕微鏡（SEM）で観察し、レジストを下記のように評価した。

〔デフォーカスラチチュード（DOF）〕：デフォーカスラチチュードは、コンタクトホールパターンで、0.15μmのパターンを再現する露光量において、マスク

パターン寸法が $\pm 10\%$ の範囲で許容できるフォーカスの幅を示した。

〔コンタクトホールパターン解像力〕： $0.15\mu\text{m}$ を再現する露光量で、解像可能なコンタクトホールのマスクの直径 (μm) を表した。

〔SEM耐性 (シュリンク) 〕： 160nm の孤立ラインパターンをKLAテンコール社製SEM (走査型電子顕微鏡) (加速電圧 800V 、電流値 (4.4pA))

表6

実施例	DOF (μm)	コンタクトホール 解像力 (μm)	SEMシュリンク (%)
実施例1	0.6	0.13	6
実施例2	0.6	0.13	7
実施例3	0.7	0.125	4
実施例4	0.5	0.13	9
実施例5	0.5	0.135	10
実施例6	0.7	0.125	4
実施例7	0.6	0.13	5
実施例8	0.6	0.13	8
実施例9	0.6	0.13	8
実施例10	0.7	0.125	4
実施例11	0.6	0.13	7
実施例12	0.6	0.13	9
実施例13	0.6	0.13	9
実施例14	0.6	0.13	7
実施例15	0.5	0.135	9
実施例16	0.7	0.125	4
実施例17	0.7	0.125	4
実施例18	0.6	0.13	5
実施例19	0.6	0.13	6
実施例20	0.6	0.13	5
実施例21	0.6	0.13	6
実施例22	0.6	0.13	7
実施例23	0.7	0.125	4
実施例24	0.6	0.13	9
比較例1	0.3	0.14	16
比較例2	0.2	0.145	12
比較例3	0.2	0.14	14
比較例4	0.1	0.145	12

【0203】表6の結果から明らかなように、本発明のポジ型レジスト組成物は、コンタクトホールパターン解像力並びにSEM耐性に優れ、更にデフォーカスラチチュードも改善されていることが判る。

【0204】

【発明の効果】本発明のポジ型レジスト組成物は、遠紫

で観察、45秒間電子線を照射した後の線幅と初期値の間の変動率 (%) を測定した。この値が小さいほど良好である。

変動率 (%) = (照射前の線幅初期値 - 照射後の線幅) / 照射前の線幅初期値 $\times 100$

これらの評価結果を表6に示す。

【0202】

【表6】

外光、特に波長 193nm のArFエキシマレーザー光に好適で、コンタクトホールパターン解像力並びにSEM耐性に優れ、更にデフォーカスラチチュードも改善されている。従って、ArFエキシマレーザー露光を始めとする遠紫外線を用いたリソグラフィに好適に用いられる。